280
P-5

Jean CAUSSÉ

DOCTEUR ÈS SCIENCES
ATTACHÉ DE RECHERCHES
AU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ACTION DES TRIALCOYLSILANES SUR DES HALOGÉNURES ET ANHYDRIDES D'ACIDES CARBOXYLIQUES

Bordeaux
1969

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549612_0009

Jean CAUSSÉ

DOCTEUR ÈS SCIENCES
ATTACHÉ DE RECHERCHES
AU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ACTION DES TRIALCOYLSILANES SUR DES HALOGÉNURES ET ANHYDRIDES D'ACIDES CARBOXYLIQUES

Bordeaux
1969

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A MES PARENTS

A MA FEMME

A MES ENFANTS

A TOUS MES AMIS

A MONSIEUR LE PROFESSEUR Raymond C A L A S

Doyen Honoraire
de la Faculté des Sciences de Bordeaux

A MONSIEUR Emile F R A I N N E T

Professeur de Chimie Organique
à la Faculté des Sciences de Bordeaux

Ces recherches ont été réalisées au laboratoire de Chimie Organique de la Faculté des Sciences de Bordeaux.

Monsieur le Doyen R. CALAS m'a accueilli dans son laboratoire et a bien voulu présider mon jury de thèse, qu'il me soit permis de lui exprimer ici, ma respectueuse gratitude.

Monsieur le Professeur E. FRAINNET a eu la charge de m'initier à la recherche et n'a cessé de me prodiguer des conseils tout au long de ce travail ; qu'il veuille bien trouver ici l'expression de tous mes remerciements.

Monsieur le Professeur M. LESBRE, de la Faculté des Sciences de Toulouse, spécialiste éminent dans le domaine de la Chimie Organométallique, me fait le très grand honneur de venir juger mon travail. Je le prie de bien vouloir croire à ma respectueuse reconnaissance.

Je tiens également à adresser à Monsieur le Professeur H. BOUAS-LAURENT mes très sincères remerciements pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Je ne saurais enfin oublier Madame F. MOULINES ainsi que tous mes camarades de laboratoire, qui m'ont fait profiter de leur expérience et m'ont apporté leur concours dans les domaines qui leur étaient propres. J'ai toujours trouvé auprès d'eux une aide amicale ainsi qu'une compagnie sympathique qui ont été pour moi, le meilleur des stimulants en recherche.

Je tiens également à remercier Mesdemoiselles Claudine VALLE et Michèle LAROCHE pour la part qu'elles ont prise à la confection de cet ouvrage.

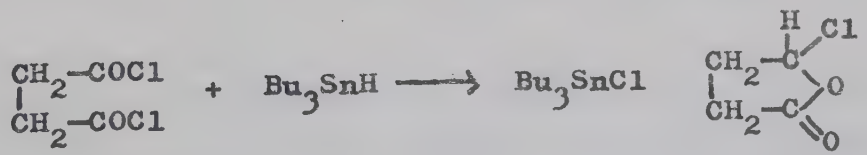
I N T R O D U C T I O N

Les hydrures métalliques de la forme R_3MH (avec M = Si, Ge, Sn, Pb) ont fait l'objet de nombreux travaux mettant en évidence la grande réactivité de la liaison M-H. Certains auteurs ont étudié, en particulier, l'action d'halogénures d'acides carboxyliques sur ces dérivés.

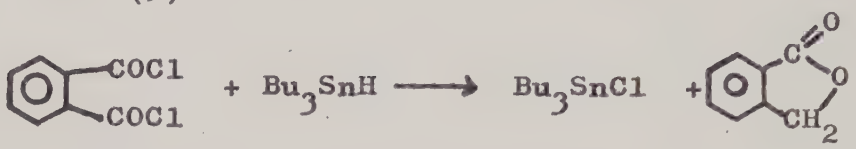
En série stannique, nous citerons, tout d'abord, la réduction de chlorures de monoacides aliphatiques et aromatiques par l'hydrure de tri-n butylétain, conduisant à la formation d'aldéhydes et d'esters (3 à 8) :

$$RCOCl + Bu_3SnH \longrightarrow Bu_3SnCl + RCHO + RCOOCH_2R$$

En ce qui concerne les dichlorures de diacides, la réduction du dichlorure de l'acide succinique, par l'hydrure de tri-n butylétain conduit à la γ-chloro γ-butyrolactone (9).



Dans le cas du dichlorure de l'acide phtalique, le phtalide est isolé (9).



En série germaniée, M. LESBRE et J. SATGE (101) ont montré que la réduction du chlorure de benzoyle par le tri-n butylgermane, nBu_3GeH, conduisait au benzaldéhyde avec un rendement d'environ 70 %.

$$PhCOCl + Bu_3GeH \longrightarrow Bu_3GeCl + PhCHO$$

La réduction des halogénures d'acides par des trialcoylsilanes est plus difficile. En effet, contrairement aux hydrures stanniques et germaniés, les hydrures siliciés ne réagissent généralement sur les halogénures d'acides qu'en présence d'un catalyseur.

En 1949, J.W. JENKINS et H.W. POST signalent, pour la première fois (1), la réduction d'halogénures d'acides aromatiques par des silanes trisubstitués, en milieu éthéré, en présence de chlorure d'aluminium (plus rarement en son absence).

$$ArCOX + HSiR_3 \xrightarrow[\text{éther}]{AlCl_3} ArCHO + XSiR_3$$

Ces auteurs obtiennent, le plus souvent, des rendements très faibles en aldéhydes, qu'ils identifient alors par le réactif de Tollens, ou sous forme d'hydrazone. Parfois cependant, l'aldéhyde est isolé avec un rendement d'environ 30 % dans le cas des réactions du tribenzylsilane, $HSi(CH_2Ph)_3$, et du triéthylsilane, $HSiEt_3$, avec le chlorure de l'acide o.chlorobenzoïque.

Ces résultats ont été ensuite infirmés par EABORN, qui n'envisage la formation d'aldéhyde, en très faible quantité, que durant les opérations de distillation (2).

En 1961, d'autres auteurs, Z.I. SERGEEVA, D.D. TSITOVICH et M.G. VORONKOV (81) obtiennent à partir de chlorures d'acides

aliphatiques , RCOCl , et de trialcoylsilanes, $HSiR'_3$, en présence de chlorure d'aluminium, du triéthylchlorosilane $ClSiR_3$ et un ester $RCOOCH_2R$.

Depuis, en dehors de nos publications (10),(11),(12),(105), aucun autre résultat n'a été signalé à propos des réactions des trialcoylsilanes avec des halogénures d'acides.

A la suite de plusieurs travaux effectués au laboratoire, concernant l'action, en présence de $ZnCl_2$, des trialcoylsilanes, sur divers types de fonctions et en particulier sur des dérivés carbonylés, nous avons été en effet amenés à envisager également les réactions, des trialcoylsilanes avec les halogénures d'acide en présence de ce catalyseur. Le premier résultat que nous ayons obtenu était relatif à l'action du chlorure de benzoyle, PhCOCl, sur le triéthylsilane, $HSiEt_3$, en présence de $ZnCl_2$ (10), (11).

Nous avons isolé, après plusieurs heures de reflux, essentiellement le chlorosilane attendu, $ClSiEt_3$, un ester silicié $PhCOOSiEt_3$ ainsi que du toluène $PhCH_3$.

En vue d'élucider le mécanisme qui permet de passer du chlorure d'acide, renfermant un groupe carbonyle, à l'ester silicié, renfermant un groupe carboxylique, nous avons été amenés à modifier les conditions expérimentales. Ceci nous a permis de trouver, qu'en opérant à la température ambiante, les produits principaux de la réaction n'étaient plus les mêmes, ce qui permettait de mettre en évidence une étape de la réaction qui n'avait pas été décelée auparavant.

Nous avons d'autre part diversifié les résultats en effectuant nos réactions en présence d'autres catalyseurs. Ceci nous a permis de réaliser avec de bons rendements, des décarbonylations de

chlorures d'acides aromatiques ArCOCl en hydrocarbures correspondants ; dans certains cas, nous verrons qu'il y a aussi formation de dérivés benzoïniques.

Nous avons étendu ces recherches aux halogénures de monoacides et de diacides aliphatiques et constaté que les résultats, tout en s'apparentant à ceux que nous avions observés avec les halogénures d'acides aromatiques, présentaient cependant des particularités.

Nous avons poursuivi notre étude en envisageant le comportement, vis-à-vis de trialcoylsilanes, de divers anhydrides de mono et de diacides carboxyliques aromatiques et aliphatiques. Suivant la nature du catalyseur les résultats ont été assez différents. Notons simplement, ici, que les anhydrides de diacides aliphatiques permettent d'accéder à des dérivés organiques non encore signalés renfermant à la fois deux fonctions acides et une fonction ester :

$$HOOC - \Sigma - OCO - \Sigma' - COOH \qquad \Sigma = (CH_2)_x \ldots) \qquad \Sigma' = (CH_2)_y \ldots)$$

Notre étude sera divisée selon le plan indiqué ci-après.

PLAN

PREMIERE PARTIE

TECHNIQUES GENERALES ET MATIERES PREMIERES

DEUXIEME PARTIE

REACTIVITE DES HALOGENURES D'ACIDES SUR LES TRIALCOYLSILANES

CHAPITRE I - Action d'halogénures d'acides aromatiques sur des trialcoylsilanes en présence de chlorure de zinc.

CHAPITRE II - Action d'halogénures d'acides aromatiques sur des trialcoylsilanes en présence de catalyseurs au nickel.

CHAPITRE III - Action de chlorures de monoacides aliphatiques sur des trialcoylsilanes.

CHAPITRE IV - Action de dichlorures de diacides aliphatiques sur des trialcoylsilanes.

TROISIEME PARTIE

REACTIVITE DES ANHYDRIDES D'ACIDES SUR LES TRIALCOYLSILANES

CHAPITRE I - Action de l'anhydride benzoïque sur des trialcoylsilanes.

CHAPITRE II - Action d'anhydrides de monoacides aliphatiques sur des trialcoylsilanes.

CHAPITRE III - Action de l'anhydride phtalique sur des trialcoylsilanes.

CHAPITRE IV - Action d'anhydrides de diacides aliphatiques sur des trialcoylsilanes.

P R E M I E R E P A R T I E

T E C H N I Q U E S G E N E R A L E S

E T

M A T I E R E S P R E M I E R E S

I - TECHNIQUES GENERALES

A - DOSAGE DES ELEMENTS

1° - Silicium

Le dosage de cet élément est basé sur la transformation du silicium en silice par oxydation. La méthode que nous avons utilisée est celle de BYGDEN (18). L'échantillon du composé à doser est traité par de l'acide sulfurique concentré en présence de quantités catalytiques de mercure. La solution est chauffée ensuite jusqu'à décoloration complète puis filtrée, après refroidissement, sur un filtre sans cendre ; après plusieurs lavages, le filtre est séché à l'étuve et ensuite calciné jusqu'à poids constant.

2° - Halogènes

Les composés halogénosiliciés, renfermant la liaison silicium-hydrogène, sont dissous dans de l'éther anhydre puis traités par une solution de soude à 10 % ; après acidification par de l'acide nitrique, la teneur en halogène est déterminée par la méthode de Volhard.

3° - Carbone et hydrogène

Les analyses ont été effectuées par le Laboratoire de Microanalyse du C.N.R.S..

B - ANALYSE DE GAZ PAR VOIE CHIMIQUE

Nous avons utilisé un appareil du type d'ORSAT qui était équipé pour doser successivement :

- le gaz carbonique pour une solution de potasse à 9 %
- les hydrocarbures non saturés par de l'eau de brome à 4 %

- l'oxygène par le pyrogallate de potassium (solution contenant 160 g de soude et 180 g de pyrogallol par litre d'eau)
- l'oxyde de carbone par le chlorure cuivreux ammoniacal (solution à 15 g de chlorure d'ammonium, 10 g de chlorure cuivreux sec et 25 g de soude pour 75 cm^3 d'eau
- l'hydrogène par réduction de l'oxyde cuivrique vers 300°
- les hydrocarbures saturés par combustion, au contact d'une spirale de platine portée au rouge
- l'azote par différence.

C - REFRACTION MOLECULAIRE

Nous avons utilisé pour le calcul des réfractions moléculaires l'additivité des réfractions de liaisons. Les valeurs des modules dans le cas des molécules purement organiques sont dues à K.G. DENBIGH (63), et pour les composés organosiliciés à E. WARRICK (79).

Nous avons rassemblé, dans le tableau suivant, les valeurs les plus fréquemment utilisées.

Réfractions de liaisons

Liaison	Module $ml.\ mole^{-1}$	Liaison	Module $ml.\ mole^{-1}$
C-H	1,69	Si-H	3,20
$C-C_{al}$	1,25	$Si-C_{al}$	2,50
$C-C_{ar}$	2,73	$Si-C_{ar}$	2,56
C-O	1,51	Si-O	1,75
C-Cl	6,53	Si-Cl	7,20
C-Br	9,37	Si-Br	10,20
C=O	3,38	Si-Ph	27,43
C=C	4,16	Si-Et	12,20
		$Si(Et)_3$	36,60
		$Si(Pr)_3$	50,49

D - CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

Cette technique d'analyse a été utilisée d'une part pour identifier les produits, par référence à des composés synthétisés par ailleurs, et d'autre part comme critère de pureté.

Les bilans réactionnels ont été le plus souvent établis au moyen de la méthode des mélanges étalons ; la précision des dosages effectués de cette manière est de l'ordre de 3 %. Dans quelques cas, les dosages ont été effectués par évaluation de l'aire des pics représentant chaque constituant.

Les différents appareils utilisés sont : "GRIFFIN and GEORGE" modèle V.P.C. Mark II B modifié, "PERKIN-ELMER" 154 D, "F et M", modèle 810 R 12 et 5750. Les remplissages ont été : soit "Apiezon L" à 20 % sur chromosorb, soit "silicone 530" à 20 % sur chromosorb, soit "silicone DC 410" à 10 % sur chromosorb. Dans tous les cas, le gaz vecteur a été l'hélium.

Nous avons d'autre part fait appel à la chromatographie en phase gazeuse préparative lorsque la distillation fractionnée se révélait inefficace pour séparer certains constituants. Nous avons utilisé les appareils suivants : "CARLO-ERBA", "FRACTOVAP P" (gaz vecteur hélium, colonnes "Silicones SE 30") et "BECKMAN" "Mégachrom" (gaz vecteur, hélium, colonnes "Apiézon J" support "firebrick").

E - SPECTROGRAPHIE INFRAROUGE

Les spectres de routine ont été enregistrés au moyen des spectrographes PERKIN-ELMER "137", "237" et "457". Pour les études nécessitant des spectromètres à plus hautes performances, nous avons disposé des appareils PERKIN-ELMER "225" et "112 G".

F - RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

Nous avons utilisé soit un VARIAN "A 60", soit un PERKIN-ELMER, modèle "R-12". Les spectres ont été enregistrés, le plus

souvent, après dissolution du produit, dans le tétrachlorure de carbone avec le tétraméthylsilane comme référence interne.

II - MATIERES PREMIERES

A - TRIALCOYLSILANES $HSiR_3$

Dans ce travail nous avons été amené à utiliser couramment les deux hydrogénosilanes suivants : triéthyl et tripropylsilane. Ces deux hydrogénosilanes ont été préparés au laboratoire par action de dérivés organomagnésiens mixtes sur le trichlorosilane :

$$HSiCl_3 \xrightarrow{RMgX} HSiR_3$$

1° - Triéthylsilane $HSiEt_3$

Pour préparer cet hydrogénosilane nous avons utilisé la méthode préconisée par F.C. WHITMORE, E.W.PIETRUSZA et L.H. SOMMER (80) en la modifiant de façon à la rendre plus rapide tout en ayant des rendements supérieurs ou au moins égaux à ceux annoncés par ces auteurs.

Nous faisons réagir le trichlorosilane sur un plus fort excès de bromure d'éthylmagnésium que dans la méthode citée : pour une mole de trichlorosilane nous avons utilisé quatre moles de dérivé organomagnésien mixte. Un chauffage de cinq à six heures est alors suffisant. On laisse reposer une nuit, puis on hydrolyse avec un léger excès d'une solution à 10 % d'acide sulfurique; de l'eau est ajoutée de façon à obtenir deux phases limpides. Après décantation, la couche aqueuse est extraite à l'éther. On réunit les solutions éthérées et on lave jusqu'à neutralité. La solution éthérée obtenue est séchée sur sulfate de sodium anhydre, puis elle est distillée au moyen d'une colonne à hélice de 1,5 m de hauteur.

On obtient le triéthylsilane (Eb_{760} = 107-108° ; n_D^{20}=1,4120) avec un rendement de l'ordre de 80 %.

2°) Tripropylsilane $HSiPr_3$

Pour préparer le tripropylsilane nous avons suivi le même mode opératoire que précédemment. Nous sommes partis d'une mole de trichlorosilane que nous avons fait réagir sur 4 moles de bromure de n-propylmagnésium.

Nous avons isolé le tripropylsilane (Eb_{760} = 167° ; n_D^{20} = 1,4272) avec un rendement de 70 %.

B - TRIALCOYLHALOGENOSILANES

Les dérivés halogénosiliciés de la forme R_3SiX ont été préparés, avec des rendements quasi-quantitatifs, par action des tétrachlorure et tétrabromure de carbone CCl_4 et CBr_4 sur le trialcoylsilane correspondant $HSiR_3$, en présence de catalyseur au nickel ("Ni/SiH", voir p. 75) suivant une méthode mise au point au laboratoire (60) :

$$CX_4 + 4HSiR_3 \xrightarrow[\text{reflux}]{\text{cat. Ni}} 4XSiR_3 + CH_4$$

avec X = Cl, Br et R = Et, Pr, Ph.

C - HALOGENURES D'ACIDES

Quand cela a été possible, nous avons utilisé, après distillation pour les purifier, les halogénures d'acides trouvés dans le commerce. Dans les autres cas, ils ont été préparés, avec des rendements très élevés, à partir de l'acide carboxylique approprié et de chlorure de thionyle.

III - CARACTERISTIQUES DES PRINCIPAUX DERIVES DE REFERENCE

Dérivé	E°/p,mm.	n_D	d	F	réf.
$PhCOOSiEt_3$	133/8	$1,4930^{20}$	$0,9881_4^{20}$		104
$PhCOOSiPr_3$	115/1	$1,4889^{20}$	$0,963_4^{20}$		12
$PhCH_2OSiEt_3$	262,6/760	$1,4852^{20}$	$0,9319_4^{20}$		104
$(PhCHOSiEt_3)_2$	215,5/2	$1,5070^{20}$	$0,9682_4^{20}$		24
Et_6Si_2O	236,3/760	$1,4340^{20}$	$0,84434_4^{20}$		104
Pr_6Si_2O	280/741	$1,4418^{20}$	$0,8419_4^{20}$		104
Et_3SiOMe	141,5/760	$1,4129^{20}$	$0,8203_4^{20}$		104
Pr_3SiOMe	63/4	$1,4276^{20}$	$0,8216_4^{20}$		104
$ClSiEt_3$	144,7/762	$1,4313^{20}$	$0,8968_4^{20}$		104
$BrSiEt_3$	133/8	$1,4930^{20}$	$0,9881_4^{20}$		104
$MeCOOSiEt_3$	173/760	$1,4190^{20}$	$0,8926_4^{20}$		104
$EtCOOSiEt_3$	189/760	$1,4220^{20}$	$0,8918_4^{20}$		104
$PrCOOSiEt_3$	195,5/760	$1,4252^{20}$	$0,8869_4^{20}$		104
$EtOSiEt_3$	154	$1,4140^{20}$	$0,816_4^{20}$		104
$PrOSiEt_3$	175,3/760	$1,4133^{20}$	$0,8079_4^{20}$		104
$BuOSiEt_3$	191/745	$1,4226^{20}$	$0,8194_4^{20}$		104
$PhCOOCH_2Ph$	327/760	$1,5681^{21}$	$1,1121_4^{25}$		103
$PhCH_2Cl$	179,3/760	$1,5391^{20}$	$1,100_4^{25}$		103
$PhCH_2Br$	201/760		$1,4380_4^{22}$		103
$PhCH_3$	110,6	$1,4961^{20}$	$0,8669_4^{20}$		103
PhCHO	178,1/760	$1,5463^{20}$	$1,0415_4^{25}$		103
γ-butyrolactone	206/760	$1,4343^{26}$	$1,1286_0^{16}$		103
Phtalide	290			73	103
naphtalène	210,8/720	$1,4003^{24}$	$1,145_{24}^{24}$	80,3	103

D E U X I E M E P A R T I E

A C T I O N
D ' H A L O G E N U R E S D ' A C I D E S
S U R D E S T R I A L C O Y L S I L A N E S

CHAPITRE PREMIER

ACTION D'HALOGENURES D'ACIDES AROMATIQUES SUR DES TRIALCOYLSILANES EN PRESENCE DE CHLORURE DE ZINC

I - DONNEES GENERALES

Nous avons étudié les réactions du chlorure et du bromure de benzoyle successivement avec le triéthylsilane et le tripropylsilane. Les premières réactions ont été effectuées, comme nous l'avons déjà dit, au reflux du mélange réactionnel.

Cependant, ce mode opératoire favorise, comme nous le verrons, du fait du chauffage, l'intervention de réactions secondaires, aussi avons-nous ensuite réalisé ces réactions à la température ambiante afin de mieux déceler leur évolution. Pour clarifier l'exposé, nous envisagerons, tout d'abord, les résultats obtenus dans ces dernières conditions, et nous étudierons ensuite l'influence de l'élévation de température du milieu réactionnel.

Le détail des expériences sera donné dans le paragraphe "(III) - Partie Expérimentale" (p. 55). Nous ne retiendrons ici, en (I), que les principales données expérimentales.

A - REACTION EFFECTUEE A LA TEMPERATURE AMBIANTE

1° - Conditions expérimentales

La réaction est réalisée (voir p. 56) dans une fiole à double enveloppe reliée à un thermostat et munie d'une gaine thermométrique.

L'orifice de la fiole est fermé par une pastille de caoutchouc au travers de laquelle nous pouvons prélever, au moyen d'une seringue, des échantillons du mélange réactionnel sans modifier l'atmosphère anhydre de la fiole.

Etant donné la grande réactivité des composés en présence, il est nécessaire de prendre certaines précautions, afin d'éviter une élévation de température du milieu réactionnel. L'halogénure d'acide est ajouté progressivement durant environ 45 minutes, au moyen d'une ampoule à brome, dans l'enceinte contenant le trialcoylsilane et du chlorure de zinc. Dès le début de l'addition, nous maintenons une agitation constante du mélange, au moyen d'un agitateur magnétique, afin que l'halogénure d'acide soit bien dilué. Nous avons, en effet, constaté que l'absence d'agitation conduisait à une élévation de la température du mélange, qui prenait naissance au niveau du catalyseur dès que l'halogénure d'acide arrivait à son contact.

Nous noterons aussi qu'il est nécessaire d'ajouter le bromure de benzoyle plus lentement que le chlorure de benzoyle de façon à éviter, avec le dérivé bromé plus réactif, toute élévation de température (l'addition dure environ 60 minutes).

2° - Résultats

A la température de 24°, à laquelle nous avons opéré, nous avons observé que la facilité de réaction entre PhCOX et $HSiR_3$ variait

en fonction de l'halogénure d'acide et du trialcoylsilane.

Nous avons porté dans le tableau I la durée totale de chaque réaction* ainsi que les rendements relatifs aux différents composés que nous avons obtenus à partir de ces deux halogénures d'acides avec le triéthyl et avec le tripropylsilane.

TABLEAU I

PhCOX	$HSiR_3$	Durée	$PhCOOCH_2Ph$	$PhCOOSiR_3$	$PhCH_2X$	$XSiR_3$
PhCOCl	$HSiEt_3$	92 h	66	12	13	72
PhCOCl	$HSiPr_3$	130 h	78	traces	traces	87
PhCOBr	$HSiEt_3$	60 h	32	56	23	62
PhCOBr	$HSiPr_3$	77 h	26	58	18	60

Ces rendements sont relatifs aux composés isolés par distillation. Ils ont été établis, pour les deux esters et pour les deux dérivés halogénés par référence respectivement à l'atome d'oxygène et à l'atome d'halogène de PhCOX.

3° - Conclusion

De ce tableau, il ressort qu'un halogénure de benzoyle réagit sur un trialcoylsilane en présence de $ZnCl_2$ et à la température ambiante suivant le schéma :

$$1\ \ PhCOX + HSiR_3 \xrightarrow[\text{ambiante}]{ZnCl_2,\ t^\circ} XSiR_3 + PhCOOCH_2Ph + PhCH_2X + PhCOOSiR_3$$

* *La durée de la réaction est prise entre le début de l'addition de l'halogénure d'acide et la disparition en infrarouge de la bande d'absorption $\nu C{=}O$ à 1730 cm^{-1} de PhCOCl.*

Nous obtenons aussi, à côté de ces composés, de faibles quantités de siloxane R_6Si_2O.

Nous noterons, dans le tableau I, que les rendements en dérivés finals diffèrent quand nous passons du chlorure de benzoyle au bromure de benzoyle.

- Dans le cas de PhCOCl, il se forme principalement du benzoate de benzyle et du trialcoylchlorosilane.

- Par contre, dans le cas de PhCOBr, nous observons une diminution des rendements en $PhCOOCH_2Ph$ et $BrSiR_3$, compensée, semble-t-il, par un accroissement des rendements en ester silicié $PhCOOSiR_3$ et en halogénure de benzyle $PhCH_2Br$. Nous avons toutefois observé, dans le cas de la réaction de PhCOBr sur $HSiEt_3$, en suivant cette réaction en chromatographie en phase vapeur (voir p. 59), que les proportions de $PhCOOCH_2Ph$ et de $PhCOOSiEt_3$ obtenues en fin de réaction étaient nettement différentes de celles que l'on trouve au début de la réaction. En effet, sur les chromatogrammes du mélange réactionnel, effectués au cours de l'additon de PhCOBr, le rapport des surfaces des pics correspondants aux deux esters est de 1 pour 5 en faveur du benzoate de benzyle ; ce rapport devient de 1 pour 2 en faveur de $PhCOOSiEt_3$ après 60 heures de réaction. Il semble donc qu'initialement ce soit $PhCOOCH_2Ph$ qui se forme principalement.

Nous verrons ultérieurement (p.41) que l'évolution des rendements, observée ici, particulièrement dans le cas de PhCOBr, s'explique par l'intervention de réactions secondaires prenant naissance à partir de $PhCOOCH_2Ph$.

B - REACTION EFFECTUEE AU REFLUX

1° - Conditions expérimentales

Nous opérons (voir p. 60) avec un ballon, muni d'une gaine thermométrique et surmonté d'un réfrigérant relié à une colonne de chlorure de calcium. Le catalyseur est ajouté à l'hydrogénosilane puis l'ensemble est porté au reflux sous atmosphère d'argon. L'halogénure d'acide est alors ajouté progressivement durant environ 45 mn. La réaction est exothermique et nous observons, dès l'addition de l'halogénure d'acide, une légère élévation de la température du mélange, d'environ 20° dans le cas de PhCOCl ; elle n'est pas suffisante pour assurer le reflux de la solution et il est nécessaire de chauffer celle-ci au moyen d'un bain d'huile durant l'addition du chlorure de benzoyle. Par contre, dans le cas de PhCOBr, la réaction est plus vive et le reflux se maintient durant l'addition du bromure d'acide. Nous poursuivons ensuite le chauffage, dans les deux cas, après l'addition de l'halogénure d'acide, durant environ 30 minutes.

2° - Résultats

Ils sont assez différents de ceux que nous avions obtenus en effectuant la réaction à la température ambiante. Ils diffèrent aussi suivant la nature des deux dérivés de départ.

- Dans le cas de PhCOCl et de $HSiEt_3$, nous observons la formation d'un nouveau dérivé, le toluène ; la réaction peut se schématiser ainsi :

$$\underline{2}\ PhCOCl + HSiEt_3 \xrightarrow[\text{reflux}]{ZnCl_2} \begin{cases} ClSiEt_3 + PhCOOCH_2Ph \\ + PhCH_2Cl + PhCOOSiEt_3 + PhCH_3 \end{cases}$$

Les rendements en dérivés finals autres que le toluène, sont nettement différents de ceux que nous avions obtenus à la température ambiante (voir tableau II).

- Dans le cas de PhCOBr et de $HSiEt_3$, nous isolons aussi du toluène ; par ailleurs, la prédominance de benzoate de triéthylsilyle sur le benzoate de benzyle, que nous avions observée quand la réaction était effectuée à la température ambiante, s'est ici accentuée, avec le chauffage, au point que le benzoate de benzyle n'est plus obtenu en fin de réaction :

$$3\ PhCOBr + HSiEt_3 \xrightarrow[reflux]{ZnCl_2} BrSiEt_3 + PhCH_2Br + PhCOOSiEt_3 + PhCH_3$$

- Enfin, quand le trialcoylsilane est le tripropylsilane, dont la température de reflux est nettement supérieure à celle du triéthylsilane, nous n'obtenons ni benzoate de benzyle, ni halogénure de benzyle. Nous observons, par contre, la formation de quelques résidus de condensation et un dégagement d'HX qui semblent avoir pour origine la transformation de l'halogénure de benzyle $PhCH_2X$ au contact du chlorure de zinc (voir p. 53). La réaction de PhCOX sur $HSiPr_3$ peut s'écrire :

$$4\ PhCOX + HSiPr_3 \xrightarrow[reflux]{ZnCl_2} XSiPr_3 + PhCOOSiPr_3 + PhCH_3 + résidus + HX$$

Nous avons porté dans le tableau II les rendements des composés obtenus en fin de réaction, par distillation du mélange réactionnel.

Tableau II

$PhCOX$	$HSiR_3$	$PhCOOCH_2Ph$	$PhCOOSiR_3$	$PhCH_2X$	$XSiR_3$	$PhCH_3$
PhCOCl	$HSiEt_3$	14	64	25	58	13
PhCOCl	$HSiPr_3$	0	90	0	88	36
PhCOBr	$HSiEt_3$	0	86	26	62	15
PhCOBr	$HSiPr_3$	0	86	0	88	20

Les rendements ont été établis pour les deux esters, les dérivés halogénés et le toluène, par référence respectivement à l'atome d'oxygène, à l'atome d'halogène et au groupe C_6H_5 du chlorure d'acide C_6H_5COX.

3° - Conclusion

L'ensemble de ces résultats montre que, mise à part la nature de l'halogénure d'acide et du trialcoylsilane de départ, la température a un effet important sur l'évolution de ces réactions. Aussi, avant d'aborder l'étude du mécanisme réactionnel, il nous a paru utile de suivre l'évolution de l'une de ces réactions, celle du chlorure de benzoyle sur le triéthylsilane, en fonction du temps et de la température.

C - ETUDE DE LA REACTION DE PhCOCl SUR $HSiEt_3$ EN FONCTION DU TEMPS ET DE LA TEMPERATURE

Nous avons utilisé la chromatographie en phase vapeur et étudié, en fonction du temps et à trois températures différentes, l'évolution des pourcentages chromatographiques de tous les composés constituant le mélange réactionnel.

1° - Mode opératoire

Le chlorure de benzoyle (0,1 mole) est versé goutte à goutte durant 30 minutes, dans le triéthylsilane (0,2 mole) en présence de 1 g de $ZnCl_2$, le mélange étant agité au moyen d'un agitateur magnétique. Au cours de ces trois essais, la température a été thermostatée extérieurement à 24°, puis 80° et 135°.

Cependant, si la température interne de la solution est restée dans le premier essai, égale à 24° durant toute la réaction, elle n'est, par contre, pas restée constante dans les deux autres essais. Nous avons en effet noté, dans ces deux essais effectués à chaud, une élévation de la température du milieu réactionnel durant l'addition de PhCOCl. Ces variations de température sont portée dans le tableau III.

Au cours de ces réactions, des prises d'essais de 2 µl ont été effectuées directement dans le milieu réactionnel, puis injectées dans un chromatographe F et M maintenu dans des conditions de fonctionnement identiques. Nous avons intégré chaque pic du chromatogramme et porté dans le tableau III les pourcentages chromatographiques de tous les constituants du mélange réactionnel.

2° - Résultats

Les pourcentages que nous avons obtenus n'ont qu'une valeur relative et n'ont été établis qu'en vue d'étudier l'évolution de la réaction. Ils nous ont permis de suivre la formation ou la disparition des différents constituants du mélange, en fonction du temps et de la température, et d'établir dans certains cas, des relations entre diverses évolutions.

Afin de faciliter la constitution du tableau, nous avons noté les divers composés constituant le mélange réactionnel de la façon suivante :

$PhCOCl$ (I)	$ClSiEt_3$ (III)	$PhCOOCH_2Ph$ (V)	$PhCH_3$ (VII)
$HSiEt_3$ (II)	$PhCH_2Cl$ (IV)	$PhCOOSiEt_3$ (VI)	Et_6Si_2O (VIII)

TABLEAU III

N.B. : L'origine des temps a été prise au début de l'addition de PhCOCl.

1er essai : température extérieure : 24°.

temps-H	t°intér.	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)	(VII)	(VIII)
6	24°	13	52	22	1,6	6	0,8	0	1,3
24	24°	8,3	46,5	26,5	2,8	12	1,3	0	3
92	24°	0	39	34	4,7	15	2,3	0	4

2ème essai : température extérieure : 80°
température intérieure initiale : 68°.

temps-H	t°intér.	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)	(VII)	(VIII)
1/2	100°	3	43	31	4,8	12	4,4	0	0,8
3	68°	0	40	30,6	8	12,5	6,8	0	1,2
6	68°	0	39	29	9,7	7	9,3	1	2,8
24	68°	0	38	26,3	11,8	4,5	13,6	1	3,6

3ème essai : température extérieure : 135°
température intérieure initiale : 105°.

temps-H	t°intér.	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)	(VII)	(VIII)
1/2	126°	0	38	33,6	6,7	14	6	0	1
3	126°	0	32	29	11,9	4	14,5	7	3
6	126°	0	27	31,7	4	1	19	10,5	3,8
9	126°	0	26	32,5	1	0	18,5	11,8	5

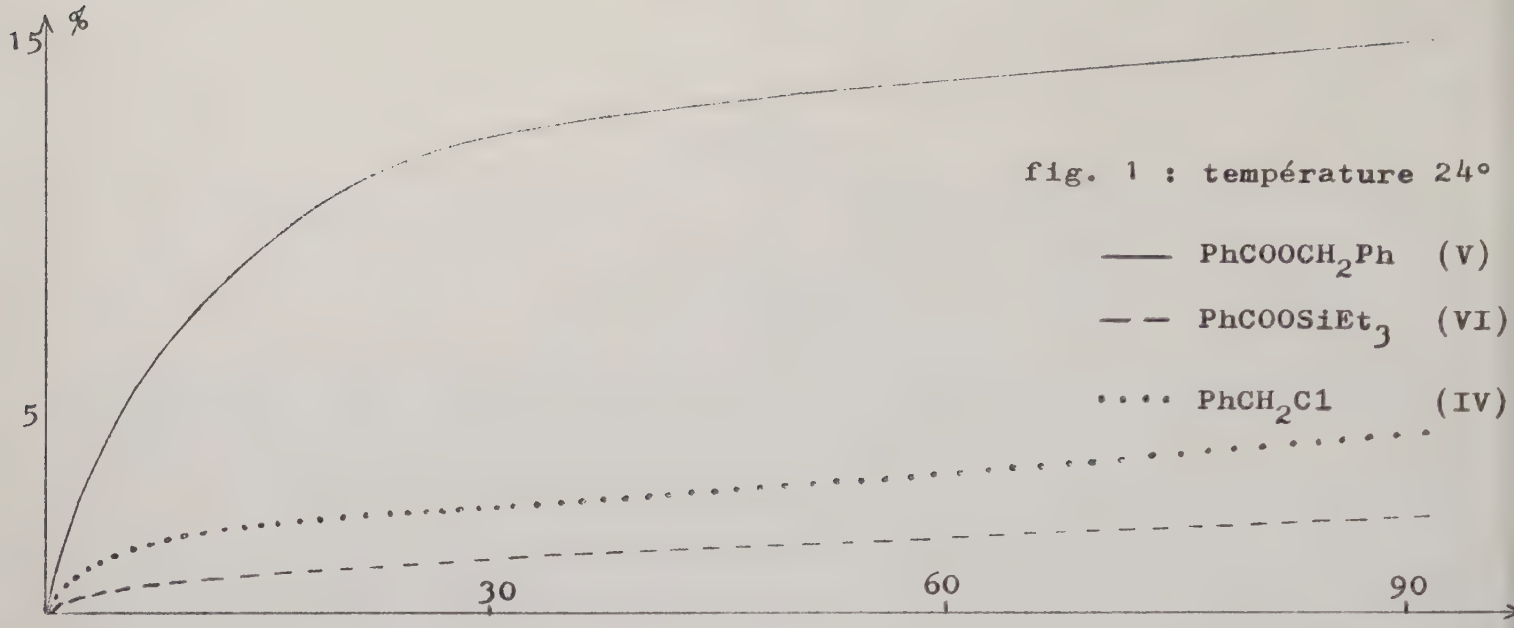


fig. 1 : température 24°

—— $PhCOOCH_2Ph$ (V)

– – $PhCOOSiEt_3$ (VI)

···· $PhCH_2Cl$ (IV)

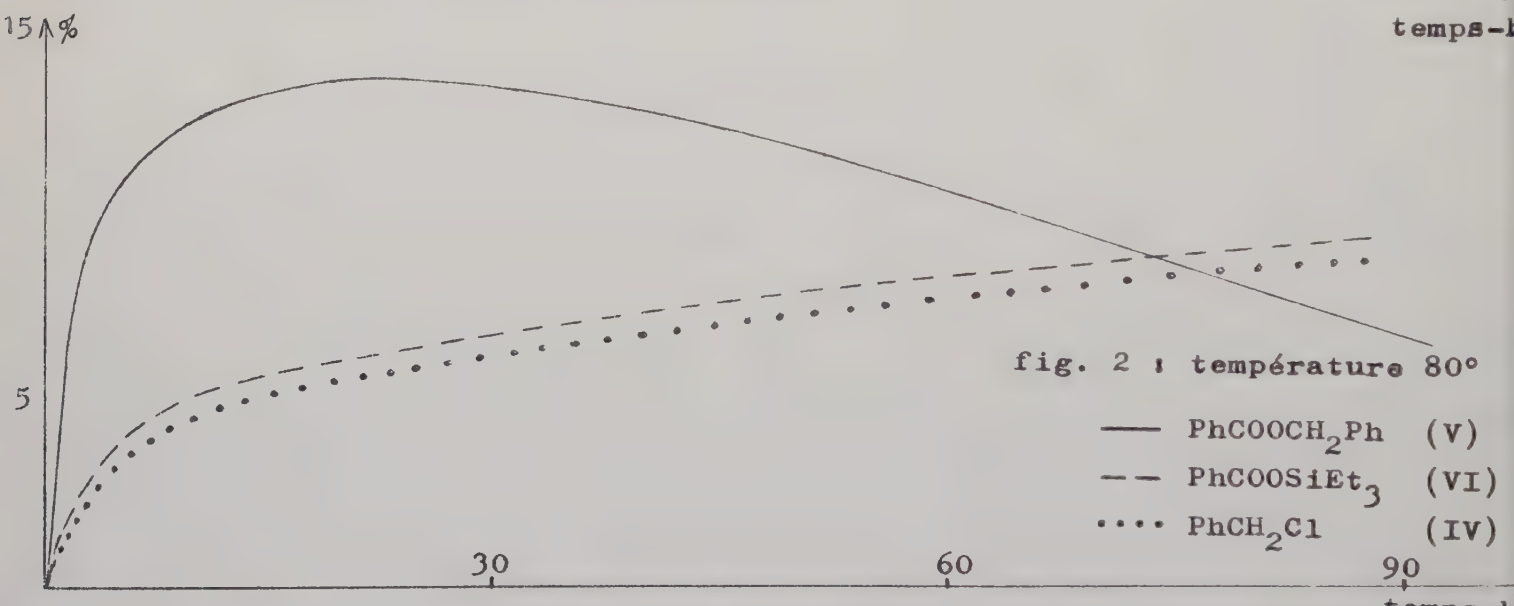


fig. 2 : température 80°

—— $PhCOOCH_2Ph$ (V)

– – $PhCOOSiEt_3$ (VI)

···· $PhCH_2Cl$ (IV)

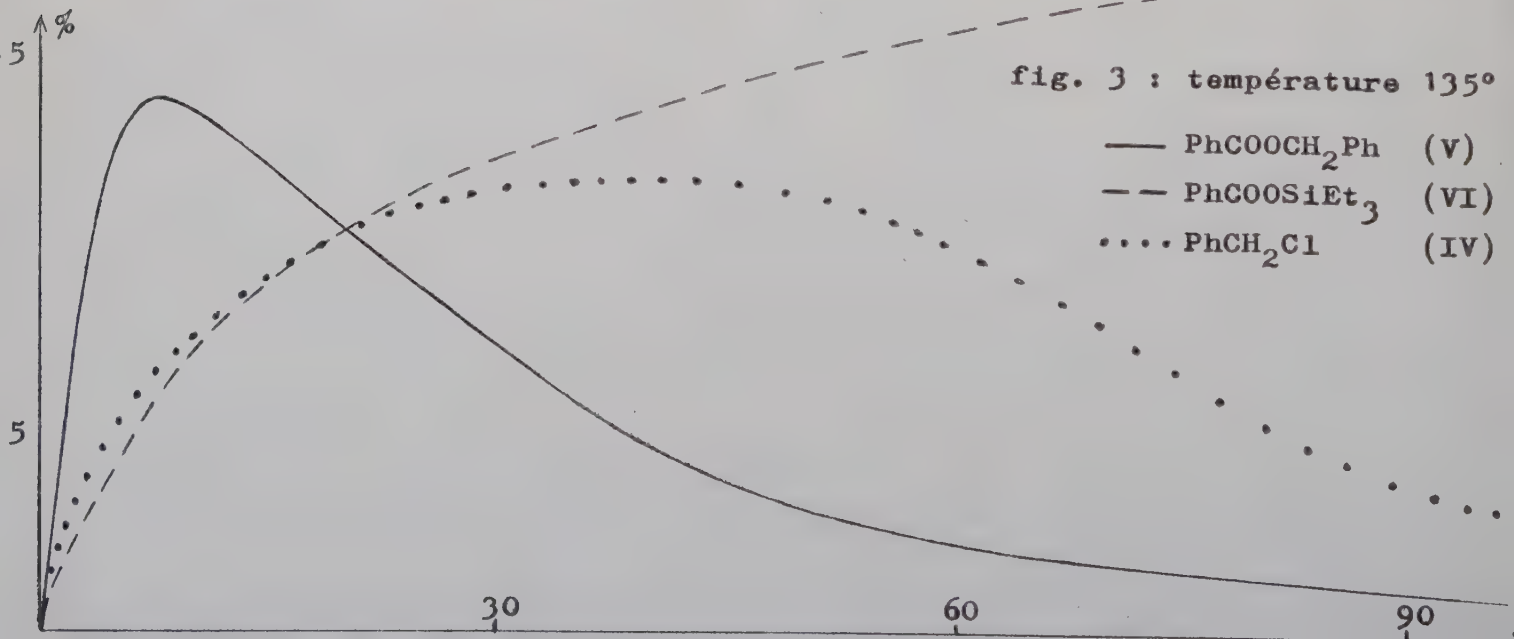


fig. 3 : température 135°

—— $PhCOOCH_2Ph$ (V)

– – $PhCOOSiEt_3$ (VI)

···· $PhCH_2Cl$ (IV)

Nous avons porté, en fonction du temps, sur les graphiques (fig. 1, 2 et 3, p. 26), l'évolution des pourcentages que nous avons obtenus pour les deux esters $PhCOOSiEt_3$ et $PhCOOCH_2Ph$, ainsi que pour le chlorure de benzyle $PhCH_2Cl$ au cours des trois essais effectués.

3° - Conclusions

Des résultats obtenus au cours de ces trois essais, il ressort que la température a un effet important sur la vitesse des diverses évolutions qui interviennent dans la réaction.

Nous notons aussi (voir tableau III) que la formation du benzoate de triéthylsilyle (VI) et du chlorure de benzyle (IV) se poursuit même en absence de chlorure de benzoyle.

Dans les deux cas où le mélange est chauffé (2ème et 3ème essai), l'augmentation du pourcentage en ester silicié $PhCOOSiEt_3$ (VI) se fait parallèlement à la diminution des pourcentages en $PhCOOCH_2Ph$ (V) (voir tableau III).

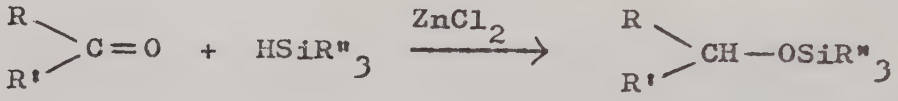
Enfin, dans le 3ème essai, où la réaction est effectuée au reflux, nous observons que le pourcentage en $PhCH_2Cl$ (IV), après être passé par un maximum, diminue ensuite jusqu'à s'annuler.

Ces résultats nous ont conduit à des interprétations qui rendent compte des diverses évolutions intervenant dans la réaction de PhCOCX sur $HSiR_3$ en présence de $ZnCl_2$.

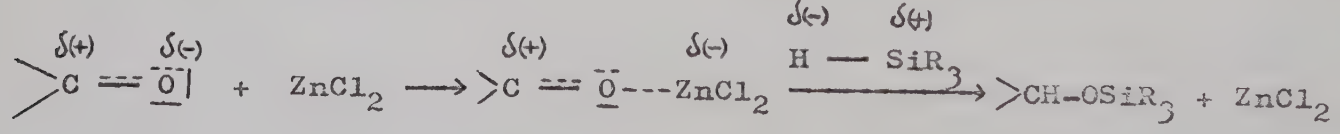
II - DISCUSSION

Avant d'aborder la discussion relative à l'action des trialcoylsilanes $HSiR_3$ sur des halogénures d'acides, en présence de $ZnCl_2$, rappelons brièvement quelques données antérieures.

Il a été montré au laboratoire qu'en présence de chlorure de zinc comme catalyseur, les trialcoylsilanes peuvent réagir avec des fonctions variées (13, 16, 62, 64, 84 à 90) ; ils s'additionnent, en particulier, au groupe carbonyle des cétones (13) :



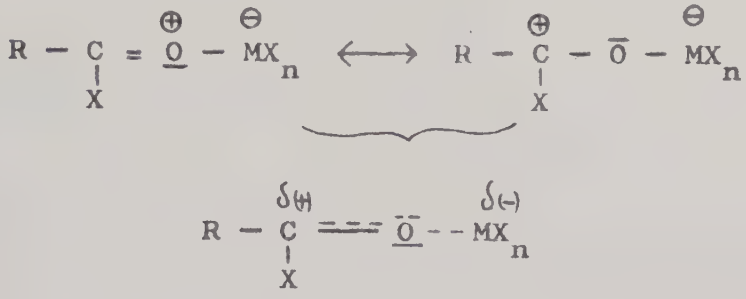
En présence de ce catalyseur, la réactivité des trialcoylsilanes paraît pouvoir être associé à une scission hétérolytique de la liaison Si-H dans le sens Si^+H^-. On sait par ailleurs (19), que les dérivés carbonylés peuvent former avec des acides de LEWIS des complexes ; il semble normal d'envisager que la catalyse par $ZnCl_2$ débute par la formation d'un complexe qui aurait pour effet d'accentuer le caractère électrophile de l'atome de carbone du groupe carbonyle.



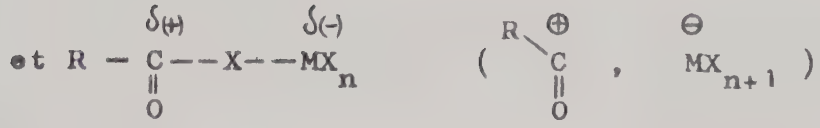
Le catalyseur aurait donc ici pour effet de faciliter l'attaque nucléophile du groupe C=O par l'atome d'hydrogène de $HSiR_3$.

Dans le cas des halogénures d'acides, le problème est plus complexe. En présence d'un acide de LEWIS de la forme MX_n, il peut

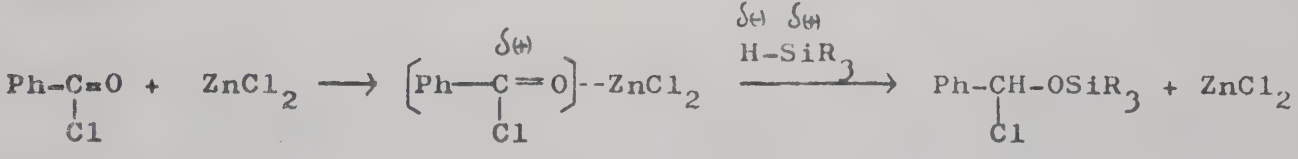
intervenir, selon divers auteurs (19, 20), une complexation soit par l'atome d'oxygène, soit par l'atome d'halogène :



et

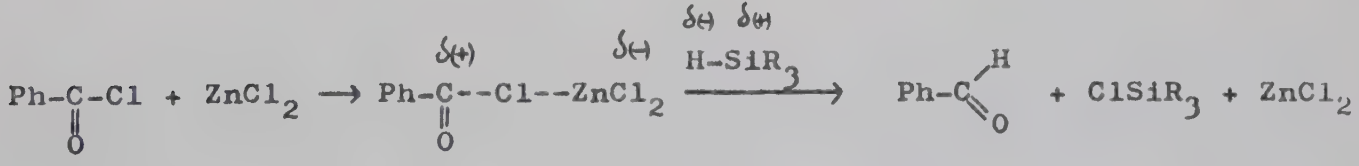


Dans le cas de l'action de $HSiR_3$ sur PhCOCl en présence de $ZnCl_2$, on peut se demander si la réaction débute par une addition de $HSiR_3$ au groupe C=O, comparable à celle que l'on observe dans le cas des cétones, ce qui pourrait être schématisé de la façon suivante :



(I) (IX)

ou si, au contraire, la réaction débute par une scission qui entraînerait la formation d'aldéhyde :

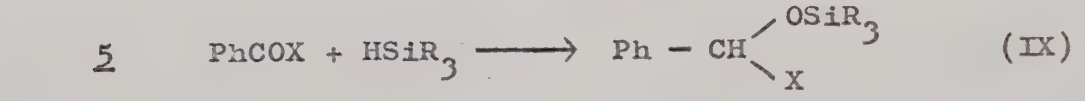


(I) (X)

Nous allons envisager successivement ces deux évolutions possibles de la réaction, l'évolution (A) débutant par la formation du dérivé d'addition (IX), et l'évolution (S) débutant par la formation d'un dérivé aldéhydique (X). Ensuite, nous dégagerons de cette étude certaines données qui nous permettront de déterminer l'évolution la plus vraisemblable.

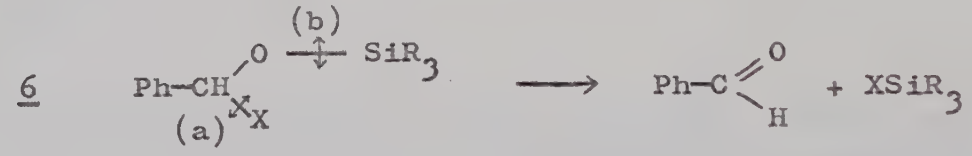
A - EVOLUTION (A)

L'addition du trialcoylsilane sur l'halogénure d'acide pourrait conduire, suivant ce que nous avons vu précédemment (p.29), à la formation du dérivé alcoxysilicié α-chloré (IX) :



5 $PhCOX + HSiR_3 \longrightarrow Ph-CH(OSiR_3)(X)$ (IX)

Nous pouvons douter, a priori, de la stabilité d'un tel dérivé, en raison de la présence sur un même atome de carbone, d'un atome d'halogène X et d'un groupe $-OSiR_3$ [*]. Nous pourrions avoir en effet deux scissions jumelées en (a) et (b) conduisant à $XSiR_3$ et à de l'aldéhyde PhCHO, ce qui revient à la réaction de scission (S) de PhCOX que nous envisagerons plus loin, p. 35).



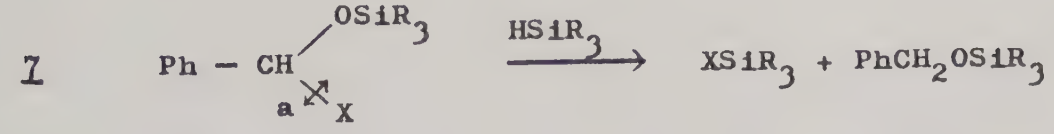
6 $Ph-CH(O \overset{(b)}{\leftrightarrow} SiR_3)(X) \overset{(a)}{\longrightarrow} Ph-C(=O)H + XSiR_3$

(X)

Cependant, nous ne pouvons écarter l'intervention, sous l'action des deux dérivés de départ, de trois autres types de scission qui pourraient se faire par action de (IX) sur les réactifs présents : $HSiR_3$ et PhCOX.

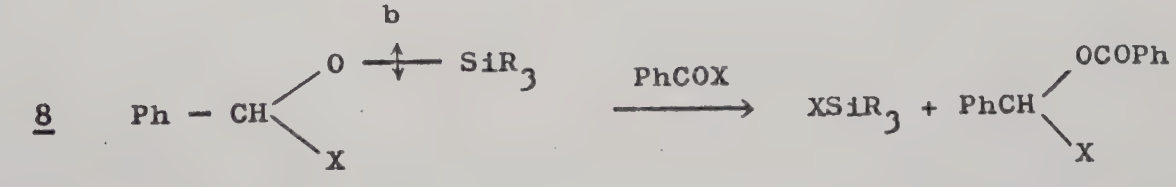
[*] *Signalons que nous n'avons pas connaissance de l'existence de dérivés alcoxysiliciés α chlorés du type (IX).*

La scission en (a), sous l'influence de $HSiR_3$, conduirait à la formation d'un alcoxysilane (XI) :



(IX) (XI)

La scission en (b) sous l'influence de PhCOX, dans le sens correspondant à la scission normale d'un dérivé alcoxysilicié par un halogénure d'acide (27), conduirait à la formation d'un ester α-chloré (XII) :

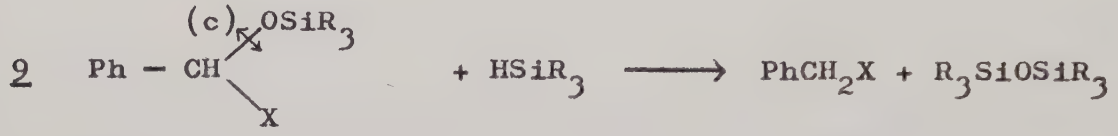


(IX) (XII)

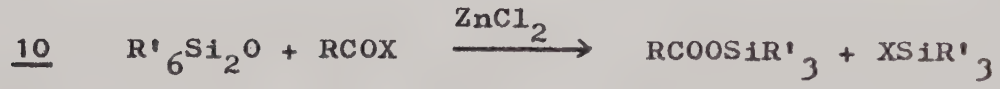
Ces deux dernières scissions, en (a) et en (b), conduisent respectivement à un alcoxysilane (XI) et à un ester α-halogéné (XII), dérivés tous deux très réactifs dans le milieu réactionnel où ils sont engendrés. Comme nous le verrons, ces deux dérivés (XI) et (XII) peuvent aussi se former quand le mécanisme envisagé débute par une réaction de scission. Les réactions auxquelles ils sont susceptibles de conduire seront donc abordées lors de cette étude (p.36).

Nous verrons que ces réactions peuvent rendre compte de la formation de tous les dérivés finals que nous avons obtenus à partir de PhCOX et de $HSiR_3$.

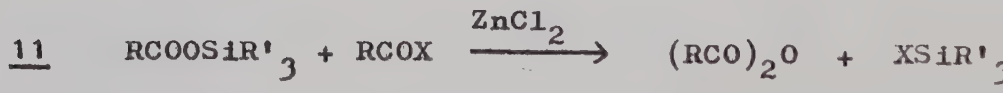
Une autre scission du dérivé d'addition (IX) serait celle qui se ferait, comme cela a été envisagé dans le cas des acétals mixtes $RCH(OR)OSiEt_3$ (70), en (c) sous l'influence de $HSiR_3$ et qui conduirait à la formation d'un siloxane et d'un halogénure de benzyle selon le schéma :



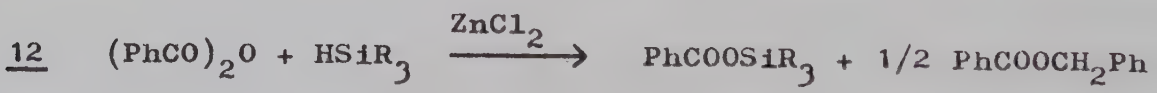
Nous savons par ailleurs que les siloxanes sont scindés par les halogénures d'acides en présence de $ZnCl_2$ (21) :



L'ester ainsi formé pourrait ensuite réagir, comme cela a été observé à chaud dans certains cas (22), sur l'halogénure d'acide pour conduire à un anhydride d'acide suivant la réaction :



Nous avons, d'autre part, mis en évidence (10, 11, 23) que l'anhydride benzoïque réagissait très facilement sur les trialcoylsilanes, en présence de $ZnCl_2$, pour conduire à la formation d'un ester de trialcoylsilyle et d'un ester non silicié.



Finalement, l'hypothèse d'une telle scission en (c) du dérivé d'addition (IX) semblerait pouvoir expliquer la formation de tous les dérivés observés dans la réaction de PhCOX sur $HSiR_3$. Toutefois, elle ne nous paraît pas compatible avec certaines données expérimentales ; en effet, dans les opérations réalisées à la température ordinaire, nous avons clairement pu mettre en évidence (p. 56) que l'ester non silicié $PhCOOCH_2Ph$ se forme de façon prédominante dès le début, ce qui ne paraît pas pouvoir être interprété au moyen de l'hypothèse précédente.

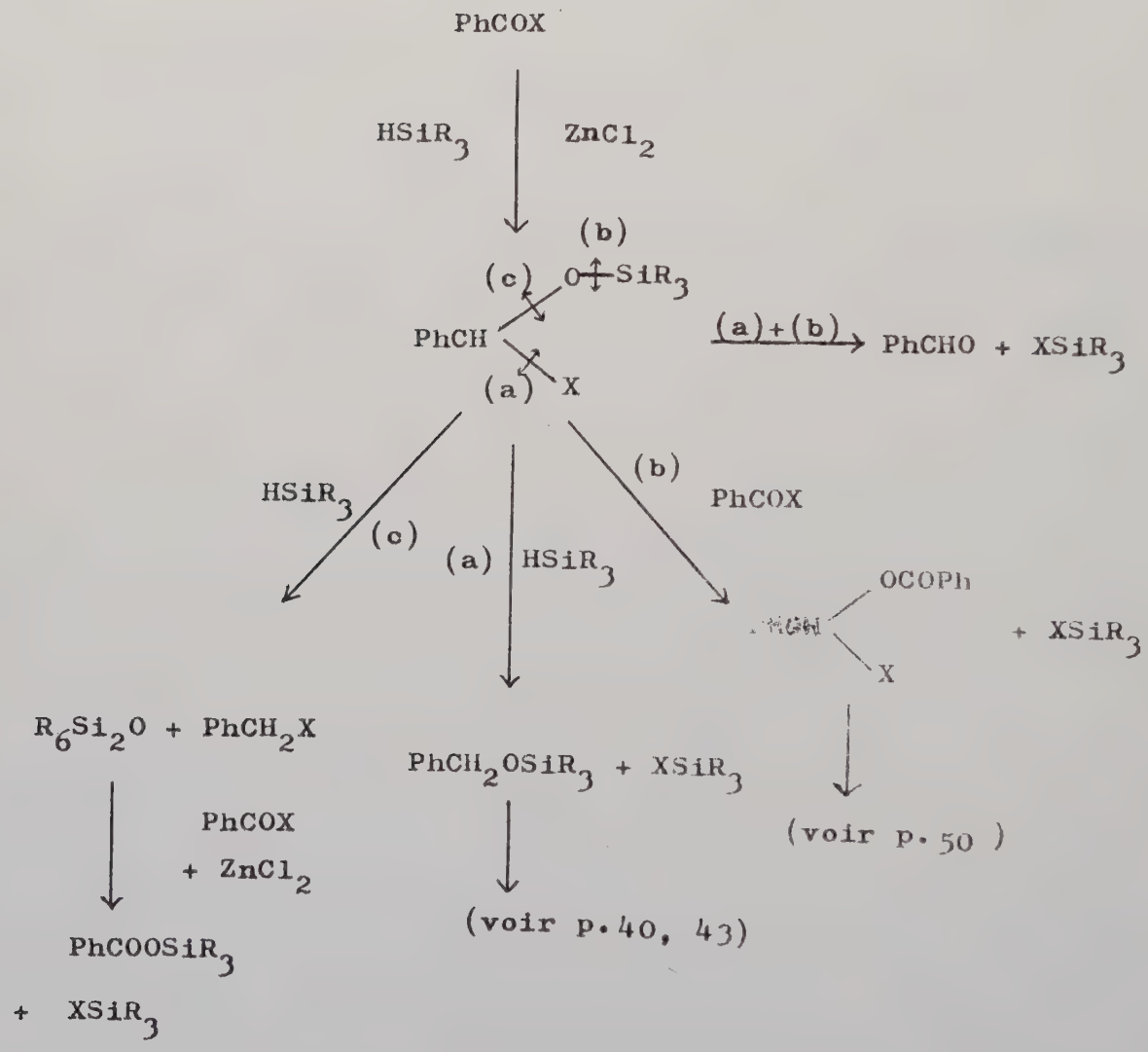
N.B. : La formation de toluène, que nous observons quand la réaction ($PhCOX + HSiR_3$) est effectuée au reflux, n'a pas été envisagée, jusqu'ici, dans les discussions précédentes. Le toluène ne peut en effet se former, comme nous le verrons (p. 51), qu'à partir du benzoate de benzyle et de l'halogénure de benzyle $PhCH_2X$; la formation de ces deux dérivés étant assurée par les deux évolutions (A) et (S), la formation du toluène ne sera discutée qu'ultérieurement (p. 51).

En résumé, nous ne pouvons retenir, de ce mécanisme d'addition (A), (tableau IV), que les deux évolutions conduisant soit à l'alcoxysilane (XI), soit à l'ester α-chloré (XII). Rappelons, d'autre part, que ces deux évolutions ne pourraient intervenir que dans la mesure où le dérivé d'addition (IX) ne se décomposerait pas rapidement, ce qui est peu probable.

Nous allons voir, dans le paragraphe suivant, que l'évolution (S), faisant intervenir un aldéhyde intermédiaire, paraît plus vraisemblable en raison, principalement, de certains travaux, effectués par ailleurs, qui ont permis d'isoler, dans certaines conditions, l'aldéhyde à partir des mêmes dérivés de départ, PhCOX et $HSiR_3$.

TABLEAU IV

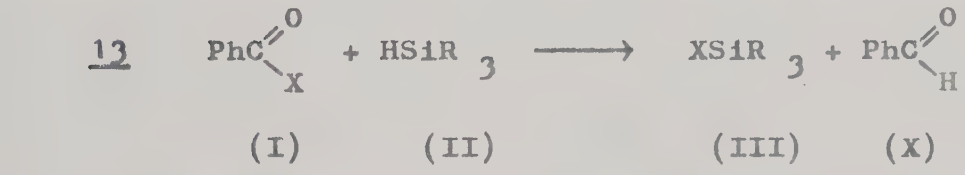
Evolution (A)



B - EVOLUTION (S)

1° - Introduction

Cette évolution ferait intervenir la formation intermédiaire du benzaldéhyde, PhCHO, suivant la réaction :



13 $PhC(=O)X + HSiR_3 \longrightarrow XSiR_3 + PhC(=O)H$

(I) (II) (III) (X)

Cette hypothèse retiendra particulièrement notre attention étant donné les résultats obtenus par POST (voir p. 3) en catalysant la réaction par du chlorure d'aluminium.* La formation intermédiaire d'un dérivé aldéhydique n'est pas aussi sans rappeler les résultats obtenus par plusieurs auteurs dans les réactions des halogénures d'acides sur des hydrures stanniques (voir p. 4) et germaniés (101) .

Nous rapprocherons enfin cette hypothèse des résultats que nous avons obtenus nous-mêmes en faisant réagir des chlorures d'acides aromatiques sur le triéthylsilane en présence d'hexaméthylphosphotriamide (H.M.P.T.) (voir p. 71).

Nous avons en effet trouvé que les chlorures d'acides aromatiques ArCOX réagissaient sur les trialcoylsilanes $HSiR_3$, en présence de H.M.P.T., comme solvant, pour conduire à la formation du trialcoylchlorosilane $ClSiR_3$ et de l'aldéhyde ArCHO :

14 $ArCOCl + HSiR_3 \xrightarrow{HMPT} ClSiR_3 + ArCHO$

Les rendements, de l'ordre de 40 à 70 % suivant le chlorure d'acide, sont amoindris par la formation concurrentielle de

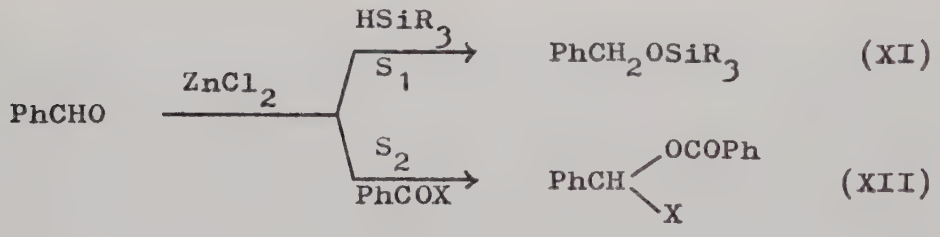
* Voir p.73

l'amide $ArCONMe_2$ à partir du chlorure d'acide et de l'hexaméthylphosphotriamide.

Ces différents résultats nous ont conduit à rechercher l'aldéhyde comme dérivé intermédiaire dans la réaction de PhCOCl sur $HSiEt_3$ effectuée en présence de $ZnCl_2$. Nous avons opéré à différentes températures et utilisé l'infrarouge, la R.M.N., et la chromatographie en phase vapeur afin de déceler d'éventuelles traces d'aldéhyde.

Ces recherches sont restées vaines, et cela ne doit pas nous paraître surprenant si nous tenons compte de la grande réactivité du benzaldéhyde vis-à-vis des composés avec lesquels il est en présence.

L'aldéhyde peut en effet réagir à la fois avec le trialcoylsilane et avec l'halogénure de benzoyle.



Les réactions entre aldéhydes et trialcoylsilanes ont déjà fait l'objet de divers travaux (16, 17, 24, 25, 26). Pour notre part, nous avons observé que, contrairement aux aldéhydes aliphatiques, le benzaldéhyde ne réagissait pas, à la température ambiante, même après plusieurs jours, sur le triéthylsilane en présence de $ZnCl_2$.

Par contre, la réaction devient rapide si on chauffe initialement le mélange vers 80° (16) ; elle conduit alors à l'alco-

xysilane $PhCH_2OSiEt_3$, accompagné d'un peu de siloxane Et_6Si_2O.

La deuxième évolution qui conduit, à partir de PhCHO, à un ester α-chloré, peut être réalisée, contrairement à la première, à la température ambiante (voir p. 44).

Nous ne retiendrons donc, comme évolution possible, dans la réaction de PhCOX sur $HSiR_3$ en présence de $ZnCl_2$, lorsqu'elle est réalisée à la température ambiante, que l'évolution qui conduit à partir du benzaldéhyde, à l'ester α-chloré (XII) PhCHXOCOPh.

Par contre, si l'on opère à chaud, les deux évolutions, conduisant respectivement à $PhCH_2OSiR_3$ et à PhCHXOCOPh, peuvent alors intervenir et être concurrentielles.

2° - Evolution S_1 faisant intervenir la formation d'un alcoxysilane

a) Généralités

Cette évolution et la suite de réactions qui en découle ne peuvent intervenir, comme nous l'avons vu, que dans le cas où l'on opère à chaud.

$$PhCOX + HSiR_3 \xrightarrow{ZnCl_2} PhCHO + XSiR_3$$

$$PhCHO \xrightarrow{HSiR_3\ (\text{évolution } S_1)} PhCH_2OSiR_3 \quad (XI)$$

Bien que nous ayons observé, au cours d'un essai effectué au reflux à partir de PhCOCl et de $HSiEt_3$, sur le chromatogramme du mélange réactionnel, un petit pic dont le temps de rétention correspond exactement à celui du triéthylbenzyloxysilane

(XI), ce dérivé n'a jamais pu être obtenu en fin de réaction ; il réagit, en effet, comme nous allons le voir, rapidement, avec l'halogénure d'acide PhCOX de départ, ce qui explique qu'il ne puisse pas être isolé dans les produits finals de la réaction de PhCO sur $HSiR_3$.

b) Action de $PhCH_2OSiR_3$ sur PhCOX

Plusieurs auteurs ont signalé des scissions d'alcoxysilanes par les chlorures d'acides (27 à 31).

15 $ROSiR'_3 + R''COCl \xrightarrow{ZnCl_2} R'_3SiCl + R''COOR$

Dans le cas présent, nous avons vérifié qu'en présence de chlorure de zinc, le chlorure de benzoyle réagissait très facilement sur le triéthylbenzyloxysilane $PhCH_2OSiEt_3$ (voir p. 68), suivant le schéma :

16 $PhCOCl + PhCH_2OSiEt_3 \xrightarrow{ZnCl_2}$ { $ClSiEt_3 + PhCOOCH_2Ph$ 70 % ; $+ PhCH_2Cl + PhCOOSiEt_3$ 20 % ; + traces de $(PhCO)_2O$ }

Le mélange est effectué à la température ambiante ; dès l'addition du catalyseur, la réaction devient très vive et exothermique et il est nécessaire de refroidir le mélange réactionnel afin d'éviter l'intervention de réactions de condensation du type Friedel et Crafts. Les deux dérivés de départ ont complètement réagi après 5 minutes de réaction.

La formation des deux premiers composés, le triéthylchlorosilane et le benzoate de benzyle, correspond bien à la scission normale des alcoxysilanes par les halogénures d'acides, telles qu'elle a été observée par les auteurs précédemment cités.

La formation des autres dérivés finals ne peut donc résulter que de l'intervention de réactions secondaires à partir des dérivés formés. Deux hypothèses semblent pouvoir être retenues suivant que le benzoate de benzyle réagira sur le chlorure d'acide de départ (évolution S_{1-1}) ou sur le triéthylchlorosilane $ClSiEt_3$ (évolution S_{1-2}).

α) Première hypothèse : évolution S_{1-1} : Nous savons qu'il a été observé dans certains cas (22) des réactions entre le chlorure de benzoyle et des esters PhCOOR, en présence de $ZnCl_2$.

$$\underline{17} \qquad PhCOOR + PhCOCl \xrightarrow{ZnCl_2} RCl + (PhCO)_2O$$

Ce type de réaction conduirait ici à la formation de chlorure de benzyle et d'anhydride benzoïque :

$$\underline{18} \qquad PhCOOPh + PhCOCl \xrightarrow{ZnCl_2} PhCH_2Cl + (PhCO)_2O$$

Cette réaction expliquerait l'obtention de traces d'anhydride benzoïque dans la réaction 16. D'autre part, l'anhydride benzoïque ainsi formé pourrait ensuite engendrer une scission de l'alcoxysilane $PhCH_2OSiEt_3$ suivant le schéma :

$$\underline{19} \quad (PhCO)_2O + PhCH_2OSiEt_3 \xrightarrow{ZnCl_2} PhCOOCH_2Ph + PhCOOSiEt_3$$

Nous avons d'ailleurs vérifié (voir p.178) que dans les conditions expérimentales des réactions précédentes, cette dernière réaction pouvait effectivement se réaliser.

Notons enfin que l'anhydride benzoïque, $(PhCO)_2O$, résultant de la réaction de l'halogénure d'acide PhCOX sur l'alcoxysilane intermédiaire (XI), peut aussi réagir, (23), comme nous le verrons ultérieurement (p.160), sur le trialcoylsilane $HSiR_3$ de départ :

$$\underline{20} \quad (PhCO)_2O + HSiR_3 \xrightarrow{ZnCl_2} PhCOOCH_2Ph + 1/2\ PhCOOSiR_3$$

En résumé, cette suite de réactions rend compte de la formation de tous les dérivés que nous avons obtenus à partir des halogénures d'acides PhCOX et des trialcoylsilanes $HSiR_3$, en présence de $ZnCl_2$.

Nous avons schématisé, dans le tableau V, les réactions pouvant intervenir, suivant le mécanisme S_{1-1}, à partir de l'ester $PhCOOCH_2Ph$:

TABLEAU V

Evolution S_{1-1}

$$PhCHO \xrightarrow[ZnCl_2]{HSiR_3} PhCH_2OSiR_3 \xrightarrow[ZnCl_2]{PhCOX} PhCOOCH_2Ph + XSiR_3$$

$$PhCOX \;\big|\; ZnCl_2 \quad (S_{1-1})$$

$$\downarrow$$

$$(PhCO)_2O + PhCH_2X$$

$$HSiR_3/ZnCl_2 \;\big|\; \text{ou } PhCH_2OSiR_3/ZnCl_2$$

$$\downarrow$$

$$PhCOOCH_2Ph + PhCOOSiR_3$$

Cependant, cette évolution S_{1-1} ne nous paraît pas pouvoir jouer un rôle important car elle fait intervenir, dans un stade intermédiaire, une réaction entre le benzoate de benzyle et l'halogénure d'acide PhCOX, réaction qui ne se fait, comme nous l'avons vérifié,

qu'assez lentement (22) et à des températures supérieures (190 à 200°) à celles que nous avons utilisées dans les réactions des halogénures d'acides avec les trialcoylsilanes.

β) Deuxième hypothèse : évolution S_{1-2} : R.C. MEHROTA et B.C.PANT (32, 33, 34) ont signalé récemment la synthèse d'esters siliciés par réaction des acétates et propionates de t.butyle avec le tétrachlorosilane, de dialcoylchlorosilanes et de trialcoylchlorosilanes.

21 $(CH_3)_{4-x}SiCl_x + x(CH_3)_3COCOCH_3 \rightarrow (CH_3)_{4-x}Si(OCOCH_3)_x + x(CH_3)_3CCl$

Ils annoncent cependant des résultats négatifs avec les esters d'alcools primaires tels que $CH_3COOnBu$ et avec CH_3COOPh aussi.

De notre côté, nous avons observé récemment, en collaboration avec M. PAUL, que les esters organiques RCOOR' pouvaient réagir en présence de $ZnCl_2$, sur les trialcoylchlorosilanes $XSiR_3$ pour conduire à la formation d'un ester silicié et à l'halogénure d'alcoyle correspondant suivant la réaction :

22 $$RCOOR' + XSiR"_3 \xrightarrow{ZnCl_2} RCOOSiR"_3 + RX$$

Le rendement, assez faible dans le cas des esters aliphatiques, est par contre élevé dans le cas du benzoate de benzyle. Nous avons fait réagir cet ester, en présence de $ZnCl_2$ successivement sur $ClSiEt_3$ et sur $BrSiEt_3$; la réaction qui intervient peut être schématisée :

23 $$PhCOOCH_2Ph + XSiEt_3 \xrightarrow{ZnCl_2} PhCOOSiEt_3 + PhCH_2X$$

Le benzoate de benzyle est beaucoup plus réactif vis-à-vis de $BrSiEt_3$ que vis-à-vis de $ClSiEt_3$.

- Dans le cas de l'action de $PhCOOCH_2Ph$ sur $ClSiEt_3$ (voir p. 70), la réaction est lente lorsqu'elle est effectuée à la température ambiante ; après 24 h, seulement 22 % de benzoate de benzyle sont transformés. Par contre, à chaud (t° = 130°), la réaction est nettement plus rapide et elle est terminée après 5 h de chauffage (Rdt = 85 %) :

$$\underline{24}\quad \underset{(V)}{PhCOOCH_2Ph} + \underset{(III)}{ClSiEt_3} \xrightarrow{ZnCl_2} \underset{(VI)}{PhCOOSiEt_3} + \underset{(IV)}{PhCH_2Cl}$$

- Dans le cas de l'action de $PhCOOCH_2Ph$ sur $BrSiEt_3$, la réaction est plus rapide ; à la température ambiante, 80 % d'ester (V) sont transformés après 24 h de réaction (voir p. 70) et à la température de 120°, la réaction est terminée après 1 heure de chauffage.

- En résumé, la réactivité du benzoate de benzyle vis-à-vis du triéthylhalogénosilane $XSiR_3$ rend compte de la formation de l'ester silicié $PhCOOSiEt_3$ et de l'halogénure de benzyle $PhCH_2X$ lors de l'action d'un halogénure d'acide PhCOX sur un alcoxysilane $PhCH_2OSiR_3$:

$$PhCH_2OSiR_3 + PhCOX \xrightarrow{ZnCl_2} \underset{(III)}{XSiR_3} + \underset{(V)}{PhCOOCH_2Ph}$$

$$\downarrow (2)$$

$$\underset{(IV)}{PhCH_2X} + \underset{(VI)}{PhCOOSiR_3}$$

Nous avons vu que la réaction secondaire (2) était particulièrement rapide dans le cas où l'atome d'halogène était le brome, et ceci peut expliquer les résultats que nous avons obtenus lors de la réaction 3 de PhCOBr sur $HSiR_3$ (voir p. 58). Nous avons, en effet, observé que les proportions d'ester silicié (VI) formé étaient nettement plus importantes que dans la réaction de PhCOCl sur $HSiR_3$.

- Finalement, cette suite de réactions, qui peut prendre naissance à partir de l'alcoxysilane intermédiaire (XI), rend compte de la formation de tous les dérivés que nous avons obtenus à partir des halogénures de benzoyle PhCOX et des trialcoylsilanes $HSiR_3$, en présence de $ZnCl_2$. Nous avons schématisé l'évolution S_{1-2}, dans le tableau VI :

TABLEAU VI

Evolution S_{1-2}

$$PhCHO \xrightarrow{HSiR_3} PhCH_2OSiR_3 \xrightarrow{PhCOX} \underbrace{PhCOOCH_2Ph + XSiR_3}$$

$$\downarrow (S_{1-2})$$

$$PhCOOSiR_3 + PhCH_2X$$

c) Conclusion

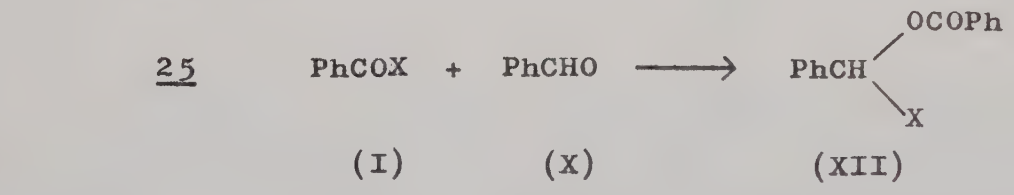
Des deux évolutions S_{1-1} et S_{1-2} envisagées à partir de $PhCH_2OSiR_3$, l'évolution S_{1-2} nous paraît la plus vraisemblable, en ce sens qu'elle fait intervenir des réactions qui se font facilement.

Nous rappellerons toutefois que cette évolution S_{1-2} prenant naissance à partir de $PhCH_2OSiR_3$ ne peut se réaliser que dans la mesure où ce dérivé se formerait, c'est-à-dire lorsque le mélange réactionnel initial de PhCOX et de $HSiR_3$ est chauffé (voir p. 36).

3° - Evolution S_2 faisant intervenir la formation d'un ester α-halogéné

a) Généralités : formation de PhCHXOCOPh

Cette évolution peut intervenir (voir p. 36), comme étape intermédiaire de la réaction de PhCOX sur $HSiR_3$, que l'opération soit réalisée à la température ambiante ou à chaud. Elle débuterait par une réaction entre l'halogénure de départ PhCOX et le benzaldéhyde transitoire :



25

(I) (X) (XII)

L'action des halogénures d'acides RCOCl sur les aldéhydes RCHO est connue depuis longtemps (35 à 45) et conduit à la formation d'un ester halogéné RCHXOCOR. En série aliphatique, comme nous le verrons ultérieurement (p. 134), la catalyse par un acide de Lewis tel que le chlorure de zinc, ne paraît pas être nécessaire ; par contre, elle peut l'être, en série aromatique, comme nous allons le voir.

Nous avons en effet constaté que le mélange de chlorure de benzoyle et de benzaldéhyde ne donnait lieu à aucune réaction, en absence de catalyseur. Par contre, l'addition d'une quantité infime de chlorure de zinc au mélange (0,01 g pour 0,1 mole de chaque

constituant) suffit à provoquer un échauffement immédiat accompagné d'une coloration rouge ambre qui correspond, semble-t-il, à la formation de l'ester α-chloré PhCHClOCOPh.

Toutefois, comme l'ont fait remarquer les auteurs mentionnés précédemment, on ne peut isoler ce composé par distillation, même sous basse pression, car il se décompose en régénérant les deux dérivés de départ. Il s'ensuit qu'il est impossible d'identifier un tel composé, comme nous l'avons d'ailleurs vérifié, par chromatographie en phase vapeur.

Cependant, nous avons pu mettre en évidence (voir p.63) l'existence de cet ester α-chloré en l'identifiant par des méthodes spectrales telles que l'infrarouge et la R.M.N..

En infrarouge, l'étude du spectre fait nettement apparaître la formation d'un dérivé carbonylé, autre que les produits de départ et présentant toutes les bandes d'absorption caractéristiques de la fonction ester. En R.M.N., le spectre présente un signal à $7,64.10^{-6}$ que nous avons attribué au proton H_A de $PhCH_ACl OCOPh$, par comparaison avec les spectres de l'ester α-chloré deutérié PhCDClOCOPh et du benzoate de benzyle $PhCOOCH_2Ph$ (voir p.65).

Dans le cas du dérivé bromé, le benzoate d'α-bromobenzyle PhCHBrOCOPh a été préparé à partir du benzaldéhyde et du bromure de benzoyle, suivant la méthode de Schiff (35). A partir d'un mélange équimoléculaire de PhCHO et de PhCOBr, il se forme, en absence de catalyseur, au bout d'un à deux jours, un produit cristallisé, blanc, instable à l'air humide. Le spectre R.M.N. de ce dérivé est sensiblement analogue à celui de son homologue chloré (voir p.65).

Nous avons essayé de voir si les caractéristiques spectrales des esters α-halogénés PhCHXOCOPh permettraient d'identifier, par infrarouge et par R.M.N., ce type de dérivé dans le mélan-

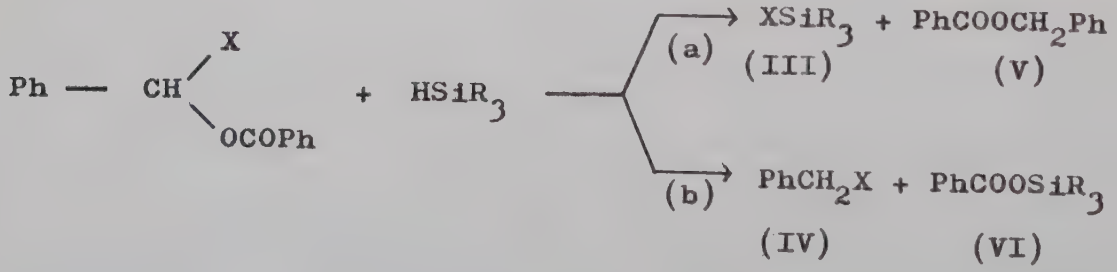
ge réactionnel relatif à l'action de PhCOX sur $HSiR_3$. Nous avons effectué, à partir d'un mélange initial de chlorure de benzoyle et de triéthylsilane, plusieurs essais dans ce sens qui se sont tous révélés infructueux. La plupart des bandes d'absorption, en infrarouge, du benzoate d'α-chlorobenzyle sont, en effet, recouvertes par les bandes d'absorption des autres composés de départ ou finals présents dans le milieu réactionnel. Quant aux autres bandes d'absorption de PhCHClOCOPh, elles ne sont pas assez intenses pour permettre l'identification de faibles quantités de ce dérivé.

D'autre part, en R.M.N., le signal du proton H_A dans $PhCH_ACl OCOPh$, à $7,64.10^{-6}$, est en partie recouvert par le massif correspondant aux protons du chlorure de benzoyle et ne peut donc pas permettre, non plus, l'identification de faibles quantités de cet ester α-chloré.

Ces difficultés sont accrues, comme nous allons le voir, par l'extrême réactivité de ces esters α-halogénés vis-à-vis du trialcoylsilane, $HSiR_3$, de départ.

b) Action de PhCHXOCOPh sur $HSiR_3$

En ce qui concerne l'action du benzoate de benzyle α-halogéné sur le trialcoylsilane, on peut, a priori, envisager deux possibilités :



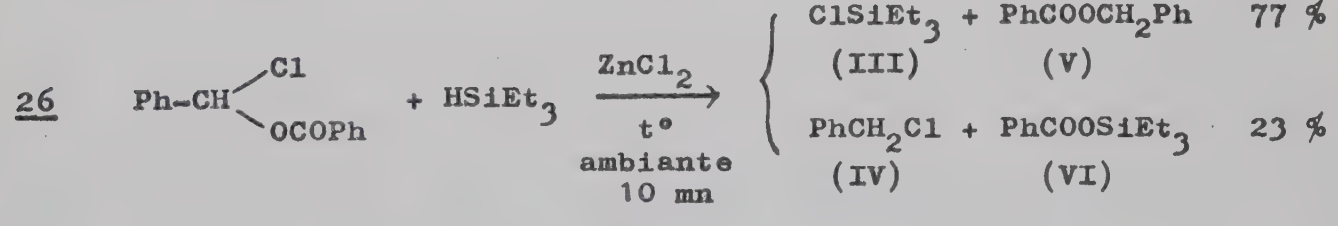
L'évolution (a) ferait intervenir la grande réactivité de l'atome d'halogène très électronégatif vis-à-vis du silicium.

La seconde évolution (b) correspondrait au type de scission observé déjà dans le cas du benzoate de benzyle (46, 47 et p. 51) et amènerait la formation d'ester silicié et d'halogénure de benzyle.

Nous avons observé expérimentalement (voir p. 66) que ces deux évolutions intervenaient, mais dans des proportions différentes.

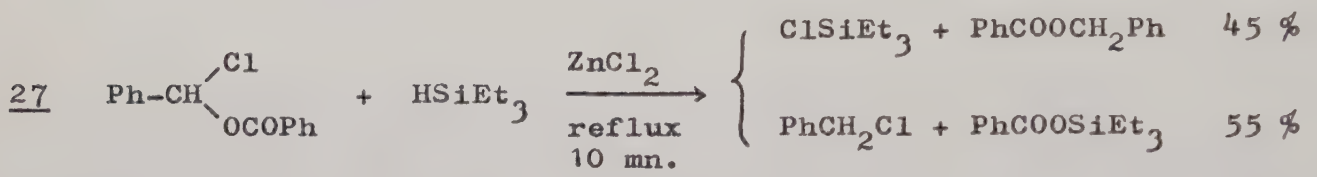
a) Cas de l'ester α-chloré :

La réaction est effectuée à partir d'une faible quantité d'ester α-halogéné (0,025 mole) ; l'addition, lente, de ce dérivé au triéthylsilane, est faite avec agitation du mélange et n'entraîne pratiquement pas d'élévation de température. La réaction est terminée 10 minutes après le début de l'opération et conduit à la formation des quatres dérivés annoncés précédemment. Nous avons dosé par R.M.N. les proportions de $PhCOOCH_2Ph$ et de $PhCH_2Cl$; le signal du groupe CH_2 de $PhCOOCH_2Ph$ se situe vers $5{,}25.10^{-6}$ et celui du CH_2 de $PhCH_2Cl$ vers $4{,}5.10^{-6}$. Si nous admettons que les teneurs en $PhCOOCH_2Ph$ et $PhCH_2Cl$ représentent les proportions de dérivés (III) et (V) d'une part et (IV) et (VI) d'autre part*, nous pouvons résumer les résultats obtenus par le schéma suivant :



* *En présence de $ZnCl_2$, $PhCH_2Cl$ se transforme par réaction de Friedel et Crafts (voir p 53 ; mais cette réaction n'a lieu qu'à chaud et ne se fait que très lentement à la température de reflux du trialcoysilane. Son intervention est donc négligeable dans les deux essais effectués ici.*

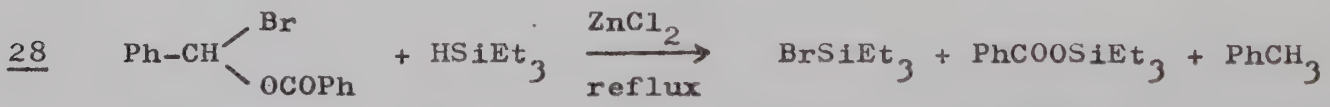
Nous avons cependant observé que les pourcentages des dérivés étaient différents quand la réaction était effectuée à chaud. L'addition d'ester α-chloré au triéthylsilane, porté préalablement au reflux, conduit en effet, 10 minutes après le début de l'opération, à la formation des mêmes composés, mais avec des proportions nettement différentes des précédentes ; avec les mêmes hypothèses qu'antérieurement, ceci conduirait à schématiser ainsi les résultats :



27 $Ph\text{-}CH(Cl)(OCOPh) + HSiEt_3 \xrightarrow[\text{reflux}\ 10\ mn.]{ZnCl_2} \begin{cases} ClSiEt_3 + PhCOOCH_2Ph & 45\ \% \\ PhCH_2Cl + PhCOOSiEt_3 & 55\ \% \end{cases}$

L'élévation de température réactionnelle a donc entraîné la formation prépondérante d'ester silicié et d'halogénure de benzyle. Cette évolution, en fonction de la température, est donc identique à celle que nous avions constatée à partir de PhCOCl et de $HSiEt_3$ (voir p. 21).

β) Cas de l'ester α-bromé : En présence de $ZnCl_2$, le benzoate d'α-bromobenzyle PhCHBrOCOPh réagit très vivement sur le triéthylsilane (voir p. 67). Nous avons opéré au reflux durant 45 minutes et obtenu ainsi en fin de réaction, par distillation du mélange, du toluène $PhCH_3$ (Rdt : 10 %), du triéthylbromosilane $BrSiEt_3$ (61 %) et du benzoate de triéthylsilyle $PhCOOSiEt_3$ (77 %) :



28 $Ph\text{-}CH(Br)(OCOPh) + HSiEt_3 \xrightarrow[\text{reflux}]{ZnCl_2} BrSiEt_3 + PhCOOSiEt_3 + PhCH_3$

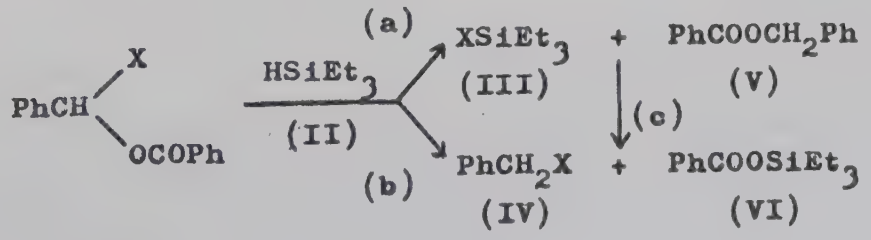
Outre la transformation de $PhCOOCH_2Ph$ que nous envisagerons dans le paragraphe suivant, celle de $PhCH_2Br$ est due à l'intervention (voir p. 53) de la réaction de Friedel et Crafts mentionnée précédemment (p. 22) dans le cas de $PhCH_2Cl$. Nous avons en effet

observé dans cette réaction 28, la formation d'un résidu abondant ainsi que le dégagement d'acide bromhydrique. Ces résultats se rapprochent donc de ceux que nous avions obtenus à partir de PhCOBr et de $HSiEt_3$ (voir p. 22).

γ) Résumé :

Au cours de cette étude, nous avons observé qu'à la température ambiante l'ester α-halogéné conduisait à la formation prépondérante de $PhCOOCH_2Ph$ et de $XSiEt_3$, et que par contre, l'élévation de la température favorisait la formation de l'ester silicié et de l'halogénure de benzyle. C'est une tendance analogue que nous avions déjà observée (p. 21), avec PhCOX et $HSiR_3$. Cette évolution est due, semble-t-il, à l'intervention de la réaction secondaire qui peut prendre naissance, comme nous l'avons déjà vu (p. 41) à partir de $PhCOOCH_2Ph$ et de $XSiR_3$. Nous avons en effet montré que ces deux composés pouvaient réagir entre eux pour conduire à la formation de l'ester silicié (VI) et de l'halogénure de benzyle (IV) et que cette réaction, relativement lente à la température ambiante, en particulier dans le cas du dérivé chloré, était nettement plus rapide quand le mélange initial était chauffé.

Nous pouvions d'ailleurs nous demander si cette réaction entre $PhCOOCH_2Ph$ et $XSiEt_3$ n'était pas finalement seule responsable, dans la réaction de PhCHXOCOPh sur $HSiEt_3$, de la formation de l'ester silicié et de l'halogénure de benzyle, ce qui supprimerait l'hypothèse de l'évolution (b) :



La comparaison des durées de réaction, d'une part entre PhCHXOCOPh et $HSiEt_3$ (p. 66) et d'autre part entre $PhCOOCH_2Ph$ et $XSiEt_3$ (p. 70), suffit à nous montrer que la réaction (c) n'est pas assez rapide pour rendre compte à elle seule de la formation des dérivés (IV) et (VI).

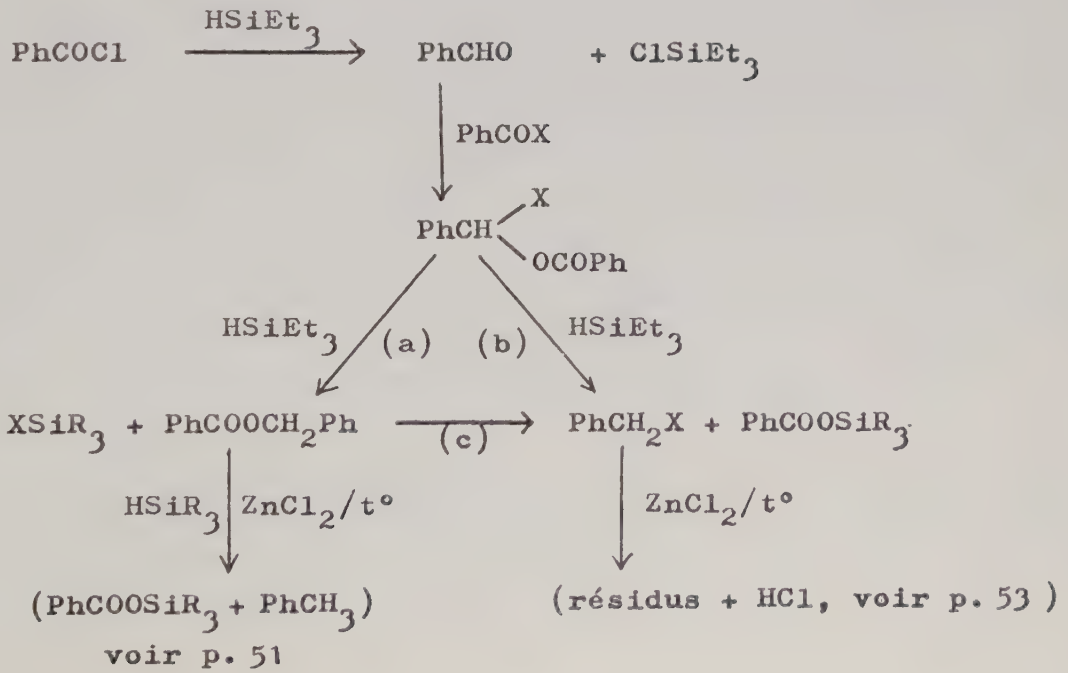
Finalement, les résultats obtenus, dans les réactions des esters α-halogénés avec les trialcoylsilanes, sont favorables, semble-t'il, à l'hypothèse de leur formation dans une étape intermédiaire de la réaction de PhCOX avec $HSiR_3$.

c) Conclusion

La formation, dans un stade intermédiaire de la réaction de PhCOX sur $HSiR_3$ en présence de $ZnCl_2$, du benzaldéhyde PhCHO et ensuite de l'ester α-halogéné PhCHXOCOPh, n'a jamais pu être observée expérimentalement ; néanmoins, les divers résultats que nous avons obtenus laissent supposer qu'elle est très probable. Nous avons schématisé les étapes successives de cette évolution S_2 dans le tableau VII suivant.

TABLEAU VII

Evolution S_2



Nous avons observé dans les réactions effectuées à chaud, à partir des esters α-halogénés et des trialcoylsilanes, la formation de toluène $PhCH_3$ et nous avons aussi noté que le rendement en ce dérivé était d'autant plus élevé que la durée du chauffage était plus longue. Nous rappellerons qu'une pareille observation a été faite, à propos de la réaction de PhCOCl sur $HSiR_3$ (p.25).

Nous aborderons, dans le paragraphe suivant, l'étude de la formation du toluène ainsi que celle de certaines réactions secondaires donnant naissance à la formation de résines et à un dégagement d'HX.

4° - Formation du toluène - Autres réactions secondaires

MM. FRAINNET et PAUL ont montré (46, 47) que le benzoate de benzyle $PhCOOCH_2Ph$ pouvait réagir sur les trialcoylsilanes $HSiR_3$, au reflux de ces derniers, et en présence de $ZnCl_2$ pour conduire à la formation d'ester silicié et de toluène suivant la réaction :

31 $$PhCOOCH_2Ph + HSiR_3 \xrightarrow[\text{reflux}]{ZnCl_2} PhCOOSiR_3 + PhCH_3$$

Avec le triéthylsilane, le rendement est d'environ 65 % lorsque le mélange est chauffé à la température de 130° durant 10 h ; nous avons, pour notre part, observé (11) que la réaction pouvait être plus rapide en assurant un fort reflux par chauffage du mélange avec un bain d'huile porté à une température plus élevée (160°). Avec le tripropylsilane, dont la température de reflux est supérieure à celle de $HSiEt_3$, le rendement en ester silicié et de 70 % après 6 h de réaction. Signalons enfin qu'à la température ordinaire, il n'intervient aucune réaction entre le benzoate de benzyle et le trialcoylsilane.

Ces résultats rendent compte de ce que nous avons observé, dans certaines conditions, au cours des réactions des halogénures d'acides PhCOX sur les trialcoylsilanes (p. 19, 21) :

- absence de toluène dans les produits finals, lorsque ces réactions sont effectuées à la température ambiante.

- formation plus rapide de l'ester silicié $PhCOOSiR_3$ et du toluène $PhCH_3$ lorsque le trialcoylsilane est $HSiPr_3$ et également lorsque l'halogénure d'acide est PhCOBr dont la réaction est plus exothermique que celle du chlorure d'acide correspondant.

Une autre origine, à envisager, de la formation de toluène ferait intervenir une réduction, en présence de $ZnCl_2$, de l'halogénure de benzyle $PhCH_2X$ par le trialcoylsilane $HSiR_3$; toutefois $PhCH_2X$ devrait, normalement, donner, en présence de $ZnCl_2$, des résines par réaction de Friedel et Crafts. Nous avons réalisé un essai pour voir ce qu'il en était.

Nous avons mis à réagir, au reflux, en présence de $ZnCl_2$, $PhCH_2Cl$ et $HSiEt_3$ et trouvé que le rendement en toluène et $ClSiEt_3$ était très faible ; l'intervention d'une telle réaction au cours de l'action de PhCOCl sur $HSiR_3$ ne peut donc être que négligeable*.

Par contre, nous avons observé, au cours de cette réaction la formation de résines jaunâtres et un dégagement d'HCl dûs, semble-t'il, à une transformation du chlorure de benzyle au contact de $ZnCl_2$. Nous avons en effet vérifié que $PhCH_2Cl$ chauffé en présence de chlorure de zinc, donnait rapidement, par réaction de Friedel et Crafts, les mêmes résines jaunâtres et un dégagement d'HCl.

Dans le cas du bromure de benzyle $PhCH_2Br$, la réaction sur $ZnCl_2$ est analogue ; elle conduit à la formation des mêmes résines et à un dégagement d'HBr.

* *Le rendement de la réaction est par contre élevé en présence d'autres catalyseurs tels que Ni/SiH (voir p 94) et le charbon palladié (97).*

Ces résultats peuvent être schématisés par :

$$PhCH_2X \xrightarrow[t°]{ZnCl_2} \text{résines} + HX$$

Nous noterons qu'une telle transformation de l'halogénure de benzyle a été observée au cours des réactions des halogénures d'acides et des esters α-halogénés avec les trialcoylsilanes, dans tous les cas où la température réactionnelle a été particulièrement élevée.

c) Conclusion

L'étude que nous venons d'effectuer nous a conduit à envisager les différentes évolutions qui sont suceptibles d'intervenir dans les réactions des halogénures de benzoyle avec les trialcoylsilanes en présence de chlorure de zinc.

Ces évolutions mettent en jeu des réactions intermédiaires que nous avons réalisées ou essayé de réaliser, quand cela nous a été possible, dans des conditions identiques, sinon assez proches de celles des réactions qui ont été effectuées à partir de PhCOX et de $HSiR_3$.

En résumé, les deux évolutions (A) et (S) permettent d'accéder à tous les dérivés obtenus à partir de PhCOX et de $HSiR_3$. Toutefois le passage par la formation intermédiaire d'un aldéhyde (évolution S) nous paraît le plus vraisemblable.

L'alcoxysilane α- halogéné (IX), $PhCHXOSiR_3$, dérivé intermédiaire dans l'évolution (A), paraît devoir être très instable ; il est donc logique de penser qu'il devrait avoir tendance à donner, s'il se formait, de l'aldéhyde suivant la réaction 6.

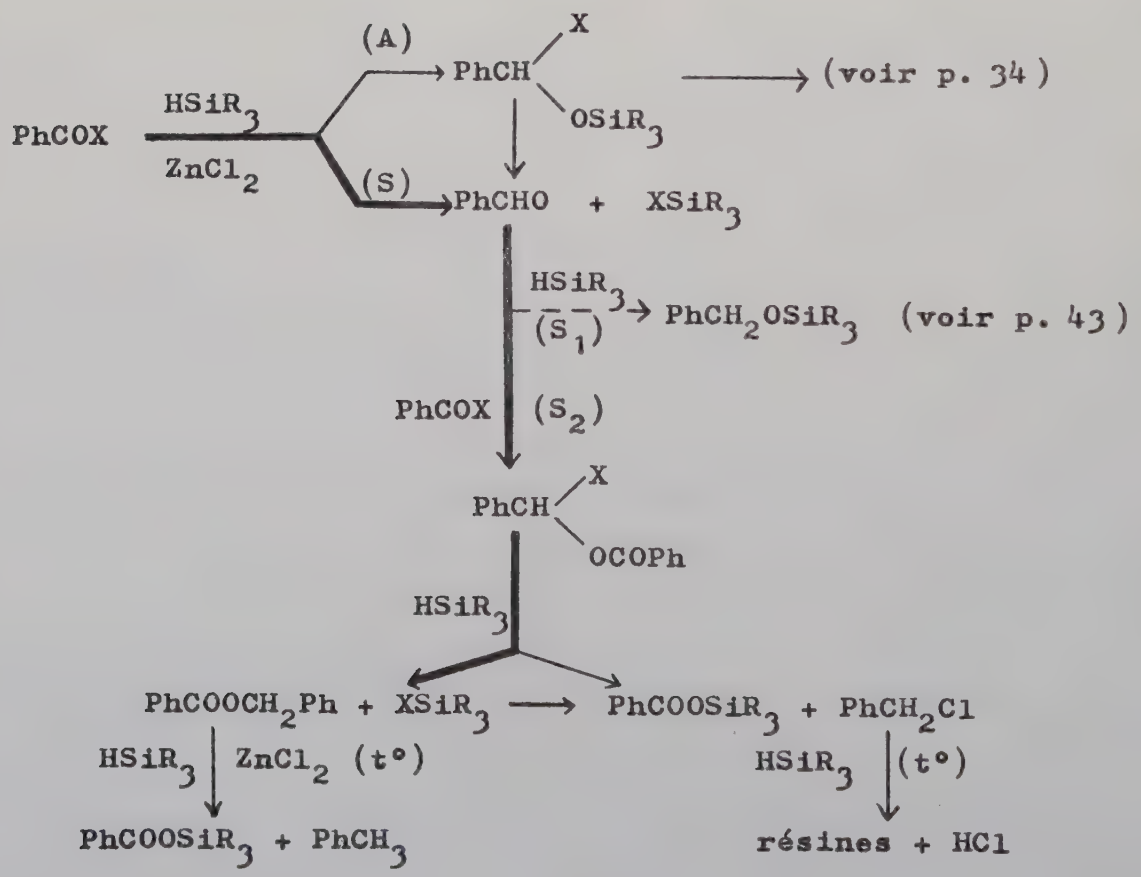
D'autre part, la formation d'aldéhyde à partir d'halogénures d'acides et de triéthylsilane, observée par nous-mêmes en présence de solvant polaire H.M.P.T., appuie l'hypothèse de sa for-

mation quand la réaction est effectuée en présence de chlorure de zinc. De même sont en faveur de cela, certains résultats de JENKINS et POST (1).*

Enfin des deux évolutions (S_1) et (S_2) envisagées à partir de l'aldéhyde transitoire, l'évolution (S_2), faisant intervenir la formation de l'ester α-halogéné PhCHXOCOPh (voir tableau VII, p. 50), est la seule qui puisse intervenir, comme nous l'avons montré, lorsque la réaction de PhCOX avec $HSiR_3$ est effectuée à la température ambiante.

Quand la réaction est effectuée au reflux, l'alcoxysilane $PhCH_2OSiR_3$ (évolution S_1) se fait facilement ; toutefois, l'extrême rapidité de la formation de PhCHXOCOPh nous fait penser que l'évolution (S_2) demeure préférentielle (voir tableau VIII) :

TABLEAU VIII



* Voir p. 73.

III - PARTIE EXPERIMENTALE

A - GENERALITES

Toutes les réactions que nous avons effectuées ont été suivies en chromatographie en phase vapeur (C.P.V.), en infrarouge et parfois en R.M.N., au moyen des appareils mentionnés précédemment (p. 11). D'autre part, les produits formés dans ces réactions ont été chaque fois identifiés avant distillation du mélange réactionnel, en chromatographie en phase vapeur.

Enfin, les caractéristiques (E, n_D^{20}, d_4^{20}) de la plupart des dérivés de référence, dont nous avons eu besoin au cours de ce travail, sont mentionnées p. 14.

Distillation des produits formés

Les esters siliciés $PhCOOSiR_3$ s'hydrolysent très facilement, particulièrement à chaud, au contact de l'air :

$$2\ PhCOOSiR_3 + HOH \longrightarrow 2\ PhCOOH + R_6Si_2O$$

Les faibles quantités de siloxane et d'acide benzoïque obtenus dans nos réactions montrent que cette transformation reste faible ; sinon l'acide benzoïque serait en effet entièrement récupéré en fin de réaction, car contrairement à d'autres catalyseurs métalliques (48 à 52), le chlorure de zinc n'est pas un catalyseur de silylation des acides carboxyliques par les trialcoylsilanes.

Nous noterons qu'il faut de sérieuses précautions au cours de la réaction et de la distillation pour éviter la transformation de l'ester silicié en siloxane et en acide benzoïque.

B - REACTIONS EFFECTUEES A LA TEMPERATURE AMBIANTE

1° - Action de PhCOCl sur $HSiEt_3$

La réaction est effectuée à la température de 24°, suivant le mode opératoire précédemment décrit (p. 18), à partir de 14 g (0,1 mole) de PhCOCl, 23,2 g (0,2 mole) de $HSiEt_3$ et 1 g de $ZnCl_2$ fraîchement fondu et pulvérisé. Le mélange est agité, sous atmosphère d'argon, au moyen d'un agitateur magnétique et la réaction est suivie en infrarouge en repérant l'affaiblissement puis la disparition de la bande d'absorption à 1730 cm^{-1} du groupe carbonyle du chlorure d'acide. Celui-ci a entièrement réagi après 92 h et les différents constituants du mélange réactionnel final sont identifiés par chromatographie en phase vapeur. Le spectre infrarouge de la solution présente d'autre part, une bande d'absorption intense à 1720 cm^{-1} due au vibrateur C=O du benzoate de benzyle. Un épaulement à 1700 cm^{-1} correspond au vibrateur C=O de l'ester silicié $PhCOOSiEt_3$. Nous avons enfin identifié et dosé en R.M.N. les proportions relatives de $PhCOOCH_2Ph$ ($\delta\ CH_2 = 5{,}25.10^{-6}$, 75 %) et de $PhCH_2Cl$ ($\delta\ CH_2 = 4{,}5.10^{-6}$, 25 %) formés au cours de cette réaction.

Par distillation du mélange réactionnel, on recueille :

1 - une fraction légère (Eb_{25} = jusqu'à 100° ; m = 25,2 g) qui donne, lors d'une seconde distillation, après élimination de $HSiEt_3$ excédentaire (m = 10 g) : du triéthylchlorosilane $ClSiEt_3$ (Eb_{760} = 145-7° ; m = 10,2 g ; n_D^{20} = 1,4310 ; Rdt : 72 %) et du chlorure de benzyle $PhCH_2Cl$ (Eb_{25} = 75-77° ; m = 1,6 g ; n_D^{20} = 1,5408 ; d_4^{20} = 1,115 ; Cl % calc. = 28,06, tr. = 28,13 ; Rdt : 13 %).

2 - de l'hexaéthyldisiloxane Et_6Si_2O (Eb_1 = 80-82° ; m = 1,3 g ; n_D^{20} = 1,4340).

3 - du benzoate de triéthylsilyle $PhCOOSiEt_3$ (Eb_1 = 105-7° ; m = 1,3 g ; n^{20}_D = 1,4931 ; d^{20}_4 = 0,994 ; Rdt = 12 %).

4 - du benzoate de benzyle $PhCOOCH_2Ph$ (Eb_1 = 135-7° ; m = 7 g ; n^{20}_D = 1,5679 ; d^{20}_4 = 1,119 ; Rdt : 66 %).

Analyse : $C_6H_5-C(=O)-OCH_2C_6H_5$ $C_{14}H_{22}O_2$

Calc. % :	C 79,24	H 5,66	O	15,1
Tr. :	79,42	5,69		14,89

Tous les dérivés obtenus dans cette réaction ont été identifiés également par leur spectre infrarouge.

Recherche des dérivés intermédiaires

Nous avons effectué plusieurs essais, à partir de PhCOCl, $HSiEt_3$ et $ZnCl_2$, à des températures différentes (- 5°, 10°, 24°, 80°, et 130°) afin de tenter de repérer par des méthodes physico-chimiques les trois dérivés PhCHO, $PhCH_2OSiEt_3$ et PhCHXOCOPh, dont nous avions envisagé l'intervention dans un stade intermédiaire de la réaction (voir discussion p.28).

En R.M.N., ces trois composés sont caractérisés par des signaux respectivement vers 4,7, 9,95 et $7,64.10^{-6}$; les recherches effectuées sur un appareil VARIAN A 60 n'ont pas abouti.

L'étude infrarouge effectuée au moyen d'un appareil PERKIN-ELMER 225 n'a donné également aucun résultat.

2° - Action de PhCOCl sur $HSiPr_3$

Nous opérons dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment à la température de 24° à partir de 14 g (0,1 mole) de PhCOCl, 31,6 g (0,2 mole) de $HSiPr_3$ et 1 g de $ZnCl_2$. Le chlorure

d'acide a complétement réagi après 130 h, comme l'indique la disparition, en infrarouge, de la bande d'absorption du vibrateur C=O.

A la distillation, nous isolons :

1 - une première fraction (Eb_1 = jusqu'à 70° ; m = 33,3 g) qui donne après une seconde distillation le tripropylsilane excédentaire (m = 15,2 g) souillé de faibles quantités de chlorure de benzyle identifiées par chromatographie en phase vapeur, et du tripropylchlorosilane, $ClSiPr_3$ (Eb_{25} = 92-93° ; m = 16,7 g ; n_D^{20} = 1,4412 ; d_4^{20} = 0,9065 ; Rdt = 87 %).

2 - Une fraction complexe (Eb_1 = 115-20°, m = 2 g) constituée d'après la C.P.V., d'hexapropyldisiloxane, (50 %) de benzoate de tripropylsilyle (22 %) et de benzoate de benzyle (28 %).

3 - Une dernière fraction qui a été identifiée par son spectre infrarouge et ses constantes physiques au benzoate de benzyle ($Eb_{0,8}$ = 134-6° ; m = 7,8 g ; n_D^{20} = 1,5677 ; Rdt = 78 %).

3° - Action de PhCOBr sur $HSiEt_3$

Cette réaction est effectuée à la température de 24° dans les mêmes conditions opératoires que précédemment ; PhCOBr est additionné très lentement, durant environ 50 minutes, et le mélange réactionnel est agité au moyen d'un agitateur magnétique. De cette façon, la température réactionnelle ne s'élève pas et demeure à 24° durant toute la réaction. Nous opérons à partir de 18,5 g (0,1 mole) de PhCOBr et de 23,2 g (0,2 mole) de $HSiEt_3$, en présence de 1 g de $ZnCl_2$. Comme cela a été signalé précédemment (p. 20) la réaction est suivie en chromatographie en phase vapeur.

Nous avons effectué deux chromatogrammes, l'un au cours de l'addition de PhCOBr (fig. 4) et l'autre en fin de réaction (après 60 h) (fig. 5) ; de l'examen des parties correspondant aux deux esters (V) et (VI), il ressort qu'une nette évolution des proportions de $PhCOOCH_2Ph$ (V) et $PhCOOSiEt_3$ (VI) a lieu au cours de cette réaction :

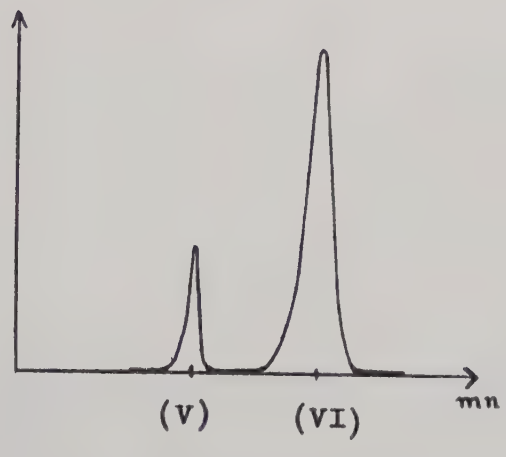


fig. 4

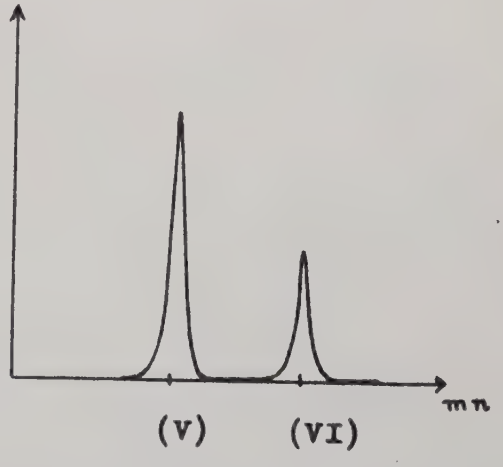


fig. 5

Nous isolons ensuite par distillation, après le triéthylsilane excédentaire (m = 10,2 g) :

1 - du triéthylbromosilane $BrSiEt_3$ (Eb_{25} = 103-5° ; m = 12,1 g ; n_D^{20} = 1,4561 ; d_4^{20} = 1,137 ; Rdt = 62 %).

2 - du bromure de benzyle $PhCH_2Br$ (Eb_{25} = 103-5° ; m = 4 g ; n_D^{20} = 1,5753 ; d_4^{20} = 1,442 ; Rdt : 23 %).

3 - du benzoate de triéthylsilyle, $PhCOOSiEt_3$ ($Eb_{0,9}$ = 100-103° ; m = 6,5 g ; n_D^{20} = 1,4934 ; Rdt = 56 %).

4 - du benzoate de benzyle $PhCOOCH_2Ph$ ($Eb_{0,9}$ = 134-6° ; m = 3,5 g ; n_D^{20} = 1,5674 ; Rdt = 32 %).

Tous les dérivés obtenus au cours de cette réaction ont été également identifiés par leur spectre infrarouge.

4° - Action de PhCOBr sur $HSiPr_3$

Nous avons mis à réagir à la température de 24°, dans des conditions opératoires identiques aux précédentes, 18,5 g (0,1 mole) de PhCOBr et 31,6 g (0,2 mole) de Pr_3SiH en présence de 1 g de $ZnCl_2$. Le bromure d'acide a complètement réagi après 77 h. Par distillation, nous recueillons une première fraction ($Eb_{0,8}$ = jusqu'à 105° ; m = 33,7 g)qui distillée une seconde fois, donne le tripropylsilane excédentaire (m = 15 g) puis une fraction (Eb = 97-120°, m = 17,2 g) constituée d'un mélange, dont nous avons pu établir la composition par chromatographie en phase vapeur (Pr_3SiBr = 82 % ; $PhCH_2Br$ = 18 %).

Comme fraction lourde, nous isolons successivement :

1 - du benzoate de tripropylsilyle $PhCOOSiPr_3$ ($Eb_{0,8}$ = 123-125° ; m = 8 g, n_D^{20} = 1,4890 ; d_4^{20} = 0,970 ; Rdt : 58 %).

2 - du benzoate de benzyle $PhCOOCH_2Ph$ ($Eb_{0,8}$ = 137-39° ; m = 2,7 g, n_D^{20} = 1,5676 ; Rdt : 26 %) que nous avons identifiés également par leur spectre infrarouge.

B - REACTIONS EFFECTUEES AU REFLUX

1° - Action de PhCOCl sur $HSiEt_3$

Nous avons mis à réagir, dans les conditions expérimentales décrites précédemment (p. 21), 14 g (0,1 mole) de PhCOCl avec 23,2 g (0,2 mole) de $HSiEt_3$, en présence de 1 g de $ZnCl_2$. Le mélange est chauffé dès le début de l'addition de PhCOCl au moyen d'un bain d'huile porté à la température de 130°. La réaction est exothermique ; nous avons en effet observé que la température de la solution s'accroissait durant l'addition du chlorure d'acide et qu'elle était passée de 105° au début de la réaction, à 126° en fin d'addition (durée : 45 minutes) ;

elle décroit ensuite pour se stabiliser à 118° jusqu'à la fin de la réaction, 30 minutes après l'addition de PhCOCl. Nous avons identifié, en chromatographie en phase gazeuse, tous les dérivés constituant le mélange réactionnel final puis nous avons recueilli, par distillation :

1 - une première fraction (Eb_{760} = 107-112° ; m = 9,8 g) constituée, d'après la C.P.V., de triéthylsilane excédentaire (88 %) et de toluène (12 %).

2 - du triéthylchlorosilane $ClSiEt_3$ (Eb_{760} = 144-6° ; m = 8,6 g ; n^{20}_D = 1,4312 ; Rdt : 58 %).

3 - du chlorure de benzyle $PhCH_2Cl$ (Eb_{25} = 75-78° ; m = 3,2 g n^{20}_D = 1,5409 ; Rdt : 25 %).

4 - du benzoate de triéthylsilyle $PhCOOSiEt_3$ ($Eb_{0,9}$ = 98-100°, m = 7,2 g ; n^{20}_D = 1,4933 ; Si % Tr. = 11,83 ; Si % Calc. = 11,86 ; Rdt : 64 %).

5 - du benzoate de benzyle $PhCOOCH_2Ph$ ($Eb_{0,9}$ = 132-4° ; m = 1,5 g ; n^{20}_D = 1,5675 ; Rdt : 14 %).

L'hydrolyse, à chaud, de 11,8 g de $PhCO_2SiEt_3$, dans une solution de $NaHCO_3$, a conduit au triéthylsilanol Et_3SiOH (Eb = 154° ; m = 5,8 g ; n^{20}_D = 1,4341 ; d^{20}_4 = 0,856 ; Si % Tr. = 21,18 ; Calc. = 21,21) et à de l'acide benzoïque PhCOOH (F = 121-22°).

2° - <u>Action de PhCOCl sur $HSiPr_3$</u>

Suivant le même mode opératoire, 14 g (0,1 mole) de PhCOCl sont ajoutés progressivement à 30,4 g (0,19 mole) de $HSiPr_3$ en présence de 1,7 g de $ZnCl_2$. Nous recueillons par distillation :

1 - du toluène $PhCH_3$ (Eb_{760} = 118° ; m = 3,4 g ; n^{20}_D = 0,870 ; Rdt : 36 %).

2 - du tripropylchlorosilane Pr_3SiCl (Eb_{25} = 92° ; m = 16,9 g ; n^{20}_D = 1,4418 ; d^{20}_4 = 0,885 ; Si % Tr. = 14,42, Calc. = 14,50 ; Cl % Tr. = 18,27, Calc. = 18,39 ; Rdt = 88 %).

3 - du benzoate de tripropylsilyle $PhCOOSiPr_3$ (Eb_1 = 126° ; m = 13,6 g ; n^{20}_D = 1,4890; Rdt : 90 %).

Analyse : $C_6H_5C(=O)OSi(C_3H_7)_3$ $C_{16}H_{26}O_2Si$

Calc. % :	C	69,06	H	9,35	Si 10,07
Tr. :		68,89		9,31	10,14

Méthanolyse : 12 g de ce composé sont chauffés durant 2 h avec du méthanol absolu pris en large excès. Nous recueillons ensuite, par distillation, du tripropylméthoxysilane Pr_3SiOMe (Eb_{25} = 92° ; n^{20}_D = 1,4280 ; d^{20}_4 = 0,821) et de l'acide benzoïque PhCOOH (F = 121°).

3° - Action de PhCOBr sur $HSiEt_3$

Nous avons mis à réagir 27,7 g (0,15 mole) de PhCOBr avec 38 g (0,3 mole) de $HSiEt_3$ en présence de 0,7 g de $ZnCl_2$. Le bromure d'acide est additionné lentement durant 1 heure dans le triéthylsilane chauffé préalablement ; le reflux se poursuit ensuite sans chauffage extérieur au fur et à mesure de l'addition de PhCOBr. Nous avons ensuite obtenu, par distillation :

1 - une fraction légère (Eb_{160} = 60-65° ; m = 15 g) dont l'analyse chromatographique a montré qu'elle était constituée par du triéthylsilane excédentaire (80 %) et du toluène (16 %).

2 - Et_3SiBr (Eb_{25} = 65-70° ; m = 18,3 g ; n^{20}_D = 1,4560 ; d^{20}_4 = 1,135 ; Rdt = 62 %).

3 - $PhCH_2Br$ (Eb_{25} = 93-95°, m = 7 g ; n^{20}_D = 1,5750 ; d^{20}_4 = 1,440 ; Rdt = 26 %).

4 - $PhCOOSiEt_3$ ($Eb_{0,7}$ = 98-103° ; m = 15,4 g ; n^{20}_D = 1,4931 ; Rdt : 86 %).

4° - Action de PhCOBr sur $HSiPr_3$

La réaction est effectuée dans les mêmes conditions expérimentales que dans le cas de $HSiEt_3$ à partir de 18,5 g (0,1 mole) de PhCOBr, de 31,6 g (0,2 mole) de $HSiPr_3$ et de 0,7 g de $ZnCl_2$. On distille ensuite trois composés :

1 - du toluène $PhCH_3$ (Eb_{760} = 78-80° ; m = 1,6 g ; n_D^{20} = 1,4968 ; Rdt = 20 %).

2 - du tripropylbromosilane Pr_3SiBr (Eb_{25} = 108-110° ; m = 20,8 g ; n_D^{20} = 1,4621 ; Rdt = 88 %).

3 - le benzoate de tripropylsilyle $PhCOOSiPr_3$ ($Eb_{0,8}$ = 125° ; m = 12,1 g ; n_D^{20} = 1,4888 ; d_4^{20} = 0,964 ; Rdt = 86 %).

4 - 2,3 g de résidus ont été récupérés en fin de distillation.

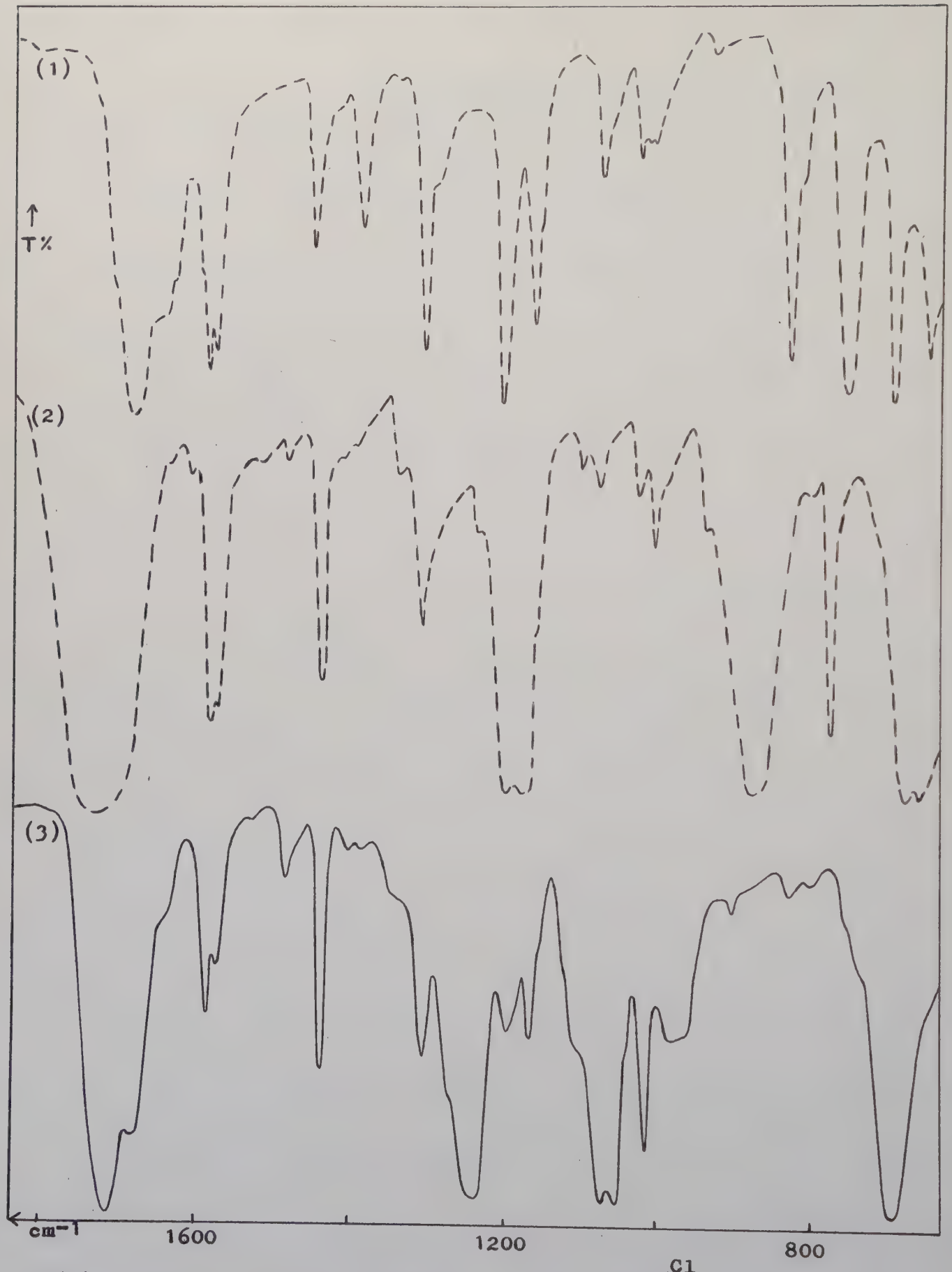
C - AUTRES REACTIONS

1° - Action de PhCHClOCOPh sur $HSiEt_3$

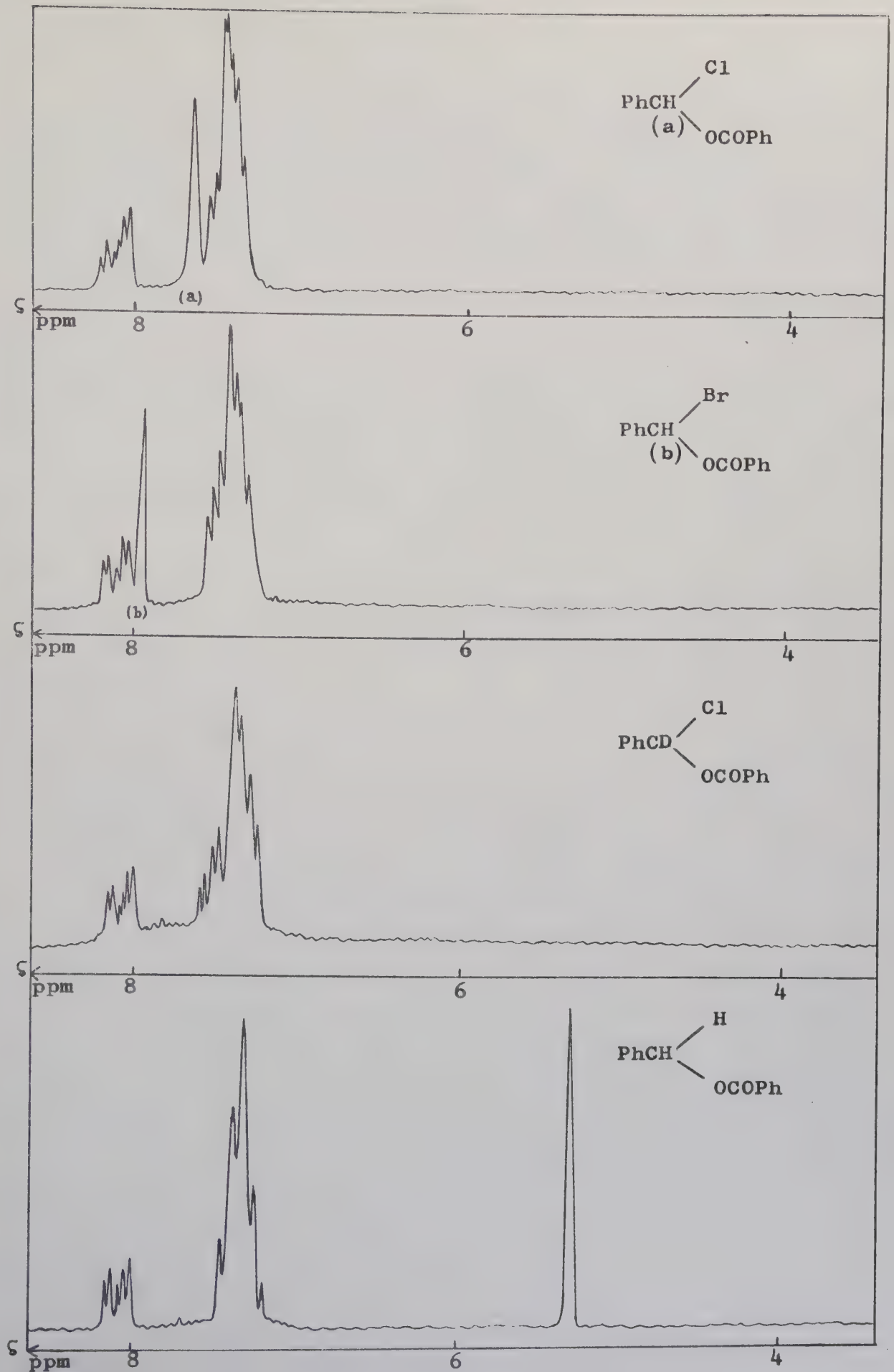
a) Préparation de l'ester α-chloré

L'ester α-chloré PhCHClOCOPh a été préparé suivant le mode opératoire décrit précédemment (p. 44). Nous avons ajouté 0,8 g de chlorure de zinc anhydre à un mélange de 14 g de PhCOCl (0,1 mole) et 10,6 g de PhCHO (0,1 mole). Il y a échauffement de la solution et apparition d'une couleur rouge ambre. Le spectre infrarouge de ce dérivé d'addition présente toutes les bandes d'absorption des esters à 1 730, 1 255, 1 060 et 1 080 cm^{-1} ; par ailleurs les bandes d'absorption de PhCOCl à 1 750, 1 210, 1 180, 880 et 785 cm^{-1} et de PhCHO à 1 700, 1 395, 840 et 755 cm^{-1} sont absentes, comme nous pouvons le remarquer sur la figure n° 6*. En R.M.N., le spectre présente (fig. n° 7**) deux massifs d'inégale importante à $7,3.10^{-6}$ et 8.10^{-6} correspondants aux protons aromatiques, avec, entre les deux, un signal à $7,64.10^{-6}$. La présence de ce dernier pourrait

* p. 64
** p. 65



(1) PhCHO (2) PhCOCl (3) PhCH(Cl)(OCOPh)


Cl
PhCH
(a)
OCOPh
(a)
ppm
8
6
4
Br
PhCH
(b)
OCOPh
(b)
ppm
8
6
4
Cl
PhCD
OCOPh
ppm
8
6
4
H
PhCH
OCOPh
ppm
8
6
4

correspondre au proton CH_A de $PhCH_ACl OCOPh$, que nous attendions dans cette région en raison des influences en α de l'atome d'halogène, du carbonyle et du noyau aromatique. De façon à rechercher la validité de cette hypothèse, nous avons comparé le spectre de R.M.N. de cet ester α-chloré, d'une part à celui du benzoate de benzyle $PhCH_2OCOPh$ et d'autre part à celui de l'ester α-chloré deutérié PhCDClOCOPh.

Dans le cas de $PhCH_2OCOPh$, le signal à $7,64.10^{-6}$ correspondant au proton H_A de $PhCH_ACl OCOPh$, est absent et les deux protons $-CH_2$ sortent à $5,3.10^{-6}$. Dans le cas de l'ester α-chloré deutérié, qui a été préparé à partir de PhCOCl et de PhCDO en présence de $ZnCl_2$, nous observons aussi que le signal à $7,64.10^{-6}$ est absent. Signalons enfin que les protons aromatiques de ces deux derniers esters présentent les mêmes glissements chimiques que ceux de l'ester PhCHClOCOPh et donnent deux massifs autour de $7,3.10^{-6}$ et de 8.10^{-6} (voir fig. n° 7).

b) Réaction

Nous avons tout d'abord opéré à la température ambiante. Nous ajoutons, pour cela, très progressivement durant 10 minutes, au moyen d'une ampoule à brome, 6,15 g (0,025 mole) de l'ester α-chloré PhCHClOCOPh, préparé précédemment ($ZnCl_2$ étant décanté), dans 5,8 g (0,05 mole) de triéthylsilane, en présence de 0,2 g de $ZnCl_2$. La solution est agitée, dès le début, au moyen d'un agitateur magnétique. Le spectre R.M.N. de la solution, effectué à la fin de l'addition de l'ester α-chloré, présente deux signaux à $4,5.10^{-6}$ et à $5,13.10^{-6}$, que nous avons attribué respectivement à l'halogénure de benzyle $PhCH_2Cl$ (23 %) et à l'ester $PhCOOCH_2Ph$ (77 %) formé au cours de la réaction (voir p. 46).

Dans un deuxième essai effectué à partir des mêmes quantités de produits mais en additionnant progressivement PhCHClOCOPh dans $HSiEt_3$ porté préalablement au reflux, le dosage en R.M.N. des deux signaux à $4,5.10^{-6}$ et $5,13.10^{-6}$ a donné les proportions respectives de 55 % pour $PhCH_2Cl$ et 45 % pour $PhCOOCH_2Ph$ (voir p. 47).

Nous avons également opéré, toujours au reflux, mais avec des quantités plus importantes de produit de départ. Nous ajoutons, au goutte à goutte, 24,6 g de PhCHClOCOPh dans 0,24 mole de $HSiEt_3$ chauffé au reflux en présence de 0,8 g de $ZnCl_2$. La réaction étant assez fortement exothermique, le reflux est ensuite assuré par le dégagement de chaleur de la réaction elle-même. L'addition est effectuée en 45 minutes ; par distillation, nous isolons quatre dérivés :

1 - $ClSiEt_3$; Eb = 145,8° ; m = 7,7 g ; $n_D^{20} = 1,4321$; $d_4^{20} = 1,431$

2 - $PhCH_2Cl$; $Eb_{25} = 79°$; m = 4,4 g ; $n_D^{20} = 1,5354$; $d_4^{20} = 1,097$

3 - $PhCOOSiEt_3$; $Eb_1 = 103\text{-}5°$; m = 11,2 g ; $n_D^{20} = 1,4934$; $d_4^{20} = 0,982$

4 - $PhCOOCH_2Ph$; $Eb_1 = 134°$; m = 10,1 g ; $n_D^{20} = 1,5684$; $d_4^{20} = 1,112$

- $HSiEt_3$ (m = 15,8 g) excédentaire souillé par quelques traces de toluène.

2° - <u>Action de PhCHBrOCOPh sur $HSiEt_3$</u>

Cet ester a été préparé à partir de PhCHO et de PhCOBr suivant la méthode de SCHIFF (35). A partir du mélange de ces deux dérivés, il se forme au bout de un à deux jours, en absence de catalyseur, un produit cristallisé blanc qui n'est stable qu'en absence d'humidité. Le spectre R.M.N. de cet ester α-bromé présente, comme le dérivé chloré correspondant, les deux massifs de protons aromatiques à $7,3.10^{-6}$ et 8.10^{-6}. Par contre le signal du proton H_A dans PhCHBrOCOPh est un peu déplacé ; il se situe vers $7,84.10^{-6}$ (fig. 7).

Nous mélangeons 23,2 g de $HSiEt_3$ (0,2 mole) et 29,1 g de PhCHBrOCOPh (0,1 mole) et additionnons ensuite 0,7 g de $ZnCl_2$, à ce mélange préalablement refroidi par un bain de glace, car nous avions remarqué que l'adjonction du sel de zinc à la température ambiante, provoquait une vive réaction. En faisant revenir progressivement la solution, au moyen d'un bain-marie, à la température ambiante et par agitation du mélange, la réaction s'effectue durant 45minutes, mais il est nécessaire de la modérer en refroidissant de temps en temps la solution. Nous essorons 3 g de précipité contenant le sel de zinc et la distillation du filtrat donne :

1 - une première fraction (Eb_{160} = 60°, m = 5,8 g) constituée, (d'après le C.P.V.), de triéthylsilane excédentaire et de toluène (10 %).

2 - du triéthylbromosilane $BrSiEt_3$ (Eb_{25}= 65°, m = 11,9 g ; n^{20}_D = 1,4562).

3 - du benzoate de triéthylsilyle $PhCOOSiEt_3$ ($Eb_{0,4}$ = 95°, m = 18,3 g ; n^{20}_D = 1,4932).

4 - un peu d'hexaéthyldisiloxane, Et_6Si_2O, est aussi mis en évidence dans une fraction intermédiaire et des résidus relativement abondants (6,4 g) sont obtenus.

3° - Action de PhCOCl sur $PhCH_2OSiEt_3$

A partir d'un mélange équimoléculaire de PhCOCl et de $PhCH_2OSiEt_3$ (0,1 mole de chaque) et de 0,4 g de $ZnCl_2$, la réaction est très rapide ; exothermique, elle s'effectue sans chauffage extérieur et il est nécessaire de refroidir le mélange réactionnel afin de diminuer l'intervention de réactions de condensation de type Friedel et Crafts. Après 5 minutes de réaction, nous avons éliminé le catalyseur par décantation et la distillation nous a permis d'identifier successivement :

1 - $ClSiEt_3$ (Eb = 145°, n^{20}_D = 1,4310 ; d^{20}_4 = 0,879 ; Rdt = 71 %).

2 - un mélange (Eb = 57-65° ; m = 3 g) dont nous avons établi la composition par chromatographie en phase vapeur (Et_3SiCl = 30 % ; $PhCH_2Cl$ = 70 %).

3 - $PhCOOSiEt_3$ ($Eb_{0,5}$ = 95°, n^{20}_D = 1,4933 ; d^{20}_4 = 0,994 ; Rdt = 22 %).

4 - $PhCOOCH_2Ph$ ($Eb_{0,8}$ = 137° ; n^{20}_D = 1,5678 ; d^{20}_4 = 1,126 ; Rdt : 72 %).

Quelques traces d'anhydride benzoïque $(PhCO)_2O$ sont aussi mises en évidence dans les résidus, par spectrométrie infrarouge.

4° - Action de $PhCOOCH_2Ph$ sur $ClSiEt_3$

a) Réaction effectuée avec chauffage

Nous mélangeons, dès le début, en présence de 0,2 g de $ZnCl_2$, 10,2 g de $PhCOOCH_2Ph$ (0,048 mole) et 15 g de $ClSiEt_3$ (0,1 mole) ; la réaction est effectuée sous atmosphère d'argon en présence d'heptane (3 g) et le mélange est chauffé durant 6 heures, avec un fort reflux (température intérieure 130°). On observe durant la réaction un léger dégagement d'HCl. En fin de réaction, on recueille 2,8 g de produits résineux et par distillation du mélange réactionnel :

1 - une première fraction (Eb_1 = jusqu'à 20° ; m = 9 g) constituée de l'heptane et du triéthylchlorosilane excédentaire.

2 - quelques gouttes (Eb_1 = 35°) d'un produit que nous avons identifié par le spectre infrarouge au chlorure de benzyle $PhCH_2Cl$.

3 - de faibles quantités (Eb_1 = 75-95°, m = 1 g) de siloxane Et_6Si_2O et d'acide benzoïque PhCOOH.

4 - $PhCOOSiEt_3$ (Eb_1 = 95-100° ; m = 9,5 g ; n^{20}_D = 1,4932 ; Rdt = 85 %).

5 - des résidus (m = 1,3 g).

Le fait que l'on obtienne peu de $PhCH_2Cl$ paraît pouvoir être attribué (voir p. 53) à des réactions secondaires du type Friedel et Crafts :

$$PhCH_2Cl \xrightarrow[t°]{ZnCl_2} \text{résines} + HCl$$

b) Réaction effectuée à la température ambiante

Le mélange de $PhCOOCH_2Ph$ (0,025 mole) et de $ClSiEt_3$ (0,1 mole) est agité sous atmosphère d'argon, en présence de 0,05 g de $ZnCl_2$, durant 24 heures. Nous avons dosé en R.M.N. les proportions relatives de $PhCOOCH_2Ph$ ($\delta CH_2 = 5,25.10^{-6}$) et de $PhCH_2Cl$ ($\delta CH_2 = 4,5.10^{-6}$). Si nous admettons (voir p. 42) que la teneur en $PhCH_2Cl$ représente le rendement de la réaction en ester silicié $PhCOOSiEt_3$ et en halogénure $PhCH_2Cl$ nous avons obtenu, 1° -après 3/4 heure : Rdt = 5 %, 2° - après 5 h : Rdt = 13 %, 3° - après 24 h : Rdt = 22 %.

5° - Action de $PhCOOCH_2Ph$ sur $BrSiEt_3$

$BrSiEt_3$ a été préparé par réaction du tétrabromure de carbone CBr_4, sur le triéthylsilane $HSiEt_3$ en présence de catalyseur Ni/SiH. Nous ajoutons ensuite à 19,5 g (0,1 mole) de triéthylbromosilane, 10,6 g (0,05 mole) de benzoate de benzyle $PhCOOCH_2Ph$ et 0,5 g de chlorure de zinc. Le mélange est agité au moyen d'un agitateur magnétique, sous atmosphère d'argon et à la température ambiante. Nous suivons la réaction, en infrarouge, en repérant la diminution puis la disparition de la bande d'absorption ν C=O à 1 720 cm^{-1} de $PhCOOCH_2Ph$ et l'apparition de la bande ν C=O à 1 700 cm^{-1} de $PhCOOSiEt_3$.

Après 24 h de réaction, nous avons dosé en R.M.N. les proportions relatives de $PhCOOCH_2Ph$ ($CH_2 = 5,25.10^{-6}$) et de $PhCH_2Br$ ($CH_2 = 4,3.10^{-6}$). Si nous admettons (voir p. 42) que la teneur en $PhCH_2Br$ représente le rendement de la réaction en ester silicié $PhCOOSiEt_3$ et en halogénure $PhCH_2Br$, nous avons obtenu après 24 h : Rdt : 80 %).

A chaud (bain d'huile à 120°) et à partir des mêmes produits de départ, le benzoate de benzyle a complètement réagi après 1 h de réaction (le spectre de R.M.N. de la solution ne présente que le signal dû à $PhCH_2Br$, à $4,3.10^{-6}$).

6° - Réactions des chlorures d'acides ArCOCl sur les trialcoylsilanes en présence d'hexaméthylphosphotriamide (HMPT)

a) Action de PhCOCl sur $HSiEt_3$

Nous avons chauffé, durant 96 heures, au moyen d'un bain d'huile porté à la température de 125°, un mélange de 14 g (0,1 mole) de PhCOCl, 23,2 g (0,2 mole) de $HSiEt_3$ et 20 g d'HMPT. Après avoir identifié, en chromatographie en phase vapeur, tous les dérivés constituant le milieu réactionnel, nous avons obtenu par distillation, après élimination du triéthylsilane excédentaire :

1 - du triéthylchlorosilane $ClSiEt_3$ (Eb_{25} = 45-50° ; m = 11,5 g ; n^{20}_D = 1,4321).

2 - une fraction (2) (Eb_{25} = 51-90° ; m = 7 g) dont la composition nous est donnée par la chromatographie en phase vapeur ($ClSiEt_3$ = 44 % ; PhCHO = 56 %).

3 - Une fraction (Eb_1 = 80-105° ; m = 16 g) qui est constituée du solvant HMPT, souillé d'un peu de siloxane Et_6Si_2O et de N.N.diméthylbenzamide $PhCONMe_2$.

4 - En fin de distillation, 9 g de résidus huileux sont récupérés.

Le benzaldéhyde contenu dans la fraction (2) a été séparé par chromatographie en phase vapeur préparative et identifié par son spectre infrarouge et son indice de réfraction (n^{20}_D = 1,5456).

Quant au N.N.diméthylbenzamide $PhCONMe_2$ formé aussi au cours de la réaction, nous l'avons identifié en C.P.V. au moyen du dérivé de référence préparé à partir de PhCOCl et de $HNMe_2$ ($PhCONMe_2$: Eb_{25} = 147-149° ; n_D^{20} = 1,5451). Nous avons d'autre part, trouvé qu'il était dû, comme nous l'avons vérifié, à l'intervention d'une réaction secondaire à partir de PhCOCl et du solvant HMPT ; cette réaction conduit également à la formation de produits résineux.

Une seconde réaction secondaire est celle qui intervient à partir du benzaldéhyde formé PhCHO et du solvant HMPT. Nous avons en effet observé qu'un mélange de ces deux dérivés conduisait rapidement, par chauffage, à la formation de dérivés résineux.

Signalons enfin qu'aucune réaction n'a été observée, à la température de reflux du triéthylsilane, entre le triéthylchlorosilane $ClSiEt_3$ et le solvant HMPT.

b) Autres chlorures d'acides

Nous avons fait réagir, dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment, d'autres chlorures d'acides aromatiques (0,05 mole) avec le triéthylsilane (0,1 mole) en présence de solvants HMPT (10 g). Nous avons établi le rendement en dérivé aldéhydique obtenu, au moyen d'un mélange témoin de triéthylchlorosilane $ClSiEt_3$ et d'aldéhyde de référence ; les résultats sont portés dans le tableau suivant (IX).

TABLEAU IX

ArCOCl	$HSiR_3$	t°	temps	ArCHO	Rdt
mMePhCOCl	$HSiEt_3$	120°	90 h	mMePhCHO	45 %
pMePhCOCl	$HSiEt_3$	125°	96 h	pMePhCHO	42 %
mClPhCOCl	$HSiEt_3$	125°	48 h	mClPhCHO	70 %
pClPhCOCl	$HSiEt_3$	125°	48 h	pClPhCHO	56 %

A l'heure où ce travail était mis sous presse, J.D. CITRON publiait une communication (Journal of Organic Chemistry, 34, 6, (1969), p 1977) relative à des réductions de chlorures d'acides aromatiques et aliphatiques par des hydrures organosiliciés (en particulier $HSiEt_3$).

Les réactions effectuées en présence de charbon palladié conduisent aux dérivés aldéhydiques avec des rendements de 30 à 60 %.

$$R_3SiH + RCOCl \xrightarrow{Pd} R_3SiCl + RCHO$$

Ces résultats sont à rapprocher de ceux que nous avons obtenus en présence d'HMPT et sont, semble-t'il, en faveur du type d'évolution (S) envisagé dans nos réactions (p 35).

CHAPITRE II

ACTION D'HALOGENURES D'ACIDES AROMATIQUES SUR DES TRIALCOYLSILANES EN PRESENCE DE CATALYSEURS AU NICKEL

I - INTRODUCTION

A - PREPARATION DES CATALYSEURS

Nous avons utilisé deux types de catalyseurs au nickel préparés à partir de chlorure de nickel anhydre. Le sel livré dans le commerce est hydraté et correspondrait à la formule $NiCl_2$, $6H_2O$. Il est séché dans un four à 250° durant 2 heures et broyé à plusieurs reprises au cours de la deshydratation.

On réduit ensuite ce chlorure de nickel anhydre par le trialcoylsilane, $HSiR_3$, en absence ou en présence de sulfure d'éthyle. Nous noterons ces catalyseurs respectivement Ni/SiH et Ni/Et_2S. La préparation du catalyseur Ni/SiH se fait par réduction de 1 g de $NiCl_2$ sec avec environ 5 g de trialcoylsilane, au reflux de ce dernier durant environ deux heures.

Pour préparer le catalyseur Ni/Et_2S, nous utilisons les mêmes quantités de $NiCl_2$ et de $HSiR_3$, mais en présence de 0,05 à 2 g de sulfure d'éthyle. L'opération est plus longue et on chauffe au reflux durant 24 heures.

B - OBSERVATIONS GENERALES

Nous verrons, lors de réactions catalysées par Ni/Et_2S, que de la quantité de sulfure d'éthyle utilisé dépend l'intervention préférentielle de telle ou telle évolution de la réaction.

Quand le catalyseur n'est pas préparé en présence d'Et_2S, les résultats de la réaction se rapprochent de ceux que nous avions observés en présence de $ZnCl_2$.

Par contre, en présence de catalyseur Ni/Et_2S, nous pouvons avoir décarbonylation de l'halogénure d'acide et passage, avec des rendements élevés, à l'hydrocarbure aromatique correspondant. On peut avoir aussi formation de dérivés hydrobenzoïniques. Nous verrons que les proportions de ces deux évolutions sont fonction de la quantité d'Et_2S employée.

II - RESULTATS

A - REACTIONS EFFECTUEES EN PRESENCE DE CATALYSEUR Ni/SiH

Nous avons étudié en présence de ce catalyseur, les réactions du chlorure de benzoyle avec le triéthylsilane et avec le tripropylsilane. Comme dans le cas de la catalyse par $ZnCl_2$, les premières réactions effectuées en présence de catalyseur Ni/SiH l'ont été au reflux du mélange réactionnel et pour les mêmes raisons (voir p.17) nous avons été amené à opérer ensuite à la température ambiante. Cela nous a permis d'isoler ou d'identifier des composés intermédiaires, avant que des réactions secondaires, favorisées par l'élévation de température, n'aient entraîné leur transformation.

1° - Réaction effectuée à la température ambiante

a) Mode opératoire et résultats

La réaction est réalisée dans un appareil identique à celui que nous avons utilisé pour la réaction de PhCOCl sur $HSiR_3$ en présence de $ZnCl_2$ (voir p. 18). Le mélange de chlorure de benzoyle et de trialcoylsilane est agité, en présence de catalyseur Ni/SiH, par un agitateur magnétique ; la température est maintenue à 25° au moyen d'un thermostat.

La réaction est suivie en repérant l'affaiblissement puis la disparition, en infrarouge, de la bande (ν C=O) à 1 750 cm^{-1} du chlorure de benzoyle. Nous noterons que la réaction, effectuée en présence de catalyseur Ni/SiH, est plus lente que lors de la catalyse par $ZnCl_2$, ce qui facilite la mise en évidence de certains composés intermédiaires.

Les dérivés finals obtenus sont cependant, pour la plupart, les mêmes que lors de la catalyse par $ZnCl_2$:

$$\underline{1} \quad PhCOCl + HSiR_3 \xrightarrow[25°]{Ni/SiH} \begin{cases} ClSiR_3 \ (III) + PhCOOCH_2Ph \ (V) \\ + \ PhCOOSiR_3 \ (VI) + PhCH_3 \ (VII) + R_6Si_2O \ (VIII) \end{cases}$$

Nous avons porté dans le tableau X, la durée de la réaction ainsi que les rendements en composés finals obtenus à partir de 0,1 mole de PhCOCl et 0,2 mole de $HSiR_3$ en présence de catalyseur Ni/SiH préparé à partir de 1 g de $NiCl_2$.

TABLEAU X

(I)	(II)	durée	(III)	(V)	(VI)	(VII)	(VIII)
PhCOCl	$HSiEt_3$	150 h	95 %	22 %	50 %	30 %	20 %
PhCOCl	$HSiPr_3$	250 h	95 %	23 %	50 %	26 %	15 %

Les rendements ont été établis pour les dérivés (V), (VI), (VIII), pour le composé (III) et pour le composé (VII), par référence respectivement à l'atome d'oxygène, à l'atome de chlore et au groupe C_6H_5 de PhCOCl de départ.

b) Conclusion

Nous retrouvons, parmi ces dérivés finals, la plupart des composés dont nous avions observé la formation en catalysant la réaction avec $ZnCl_2$, avec cependant des différences notables.

Nous remarquons, en effet ici, la présence de toluène, composé qui était absent dans la réaction effectuée en présence de $ZnCl_2$, à la même température. Notons d'autre part, ici, l'absence de chlorure de benzyle et par contre la présence, en quantité non négligeable, de siloxane R_6Si_2O, (VIII).

Enfin, nous observons une diminution très nette du rendement en benzoate de benzyle (V) et parallèlement une augmentation du rendement en ester silicié (VI) ; rappelons que $PhCOOSiEt_3$ n'était obtenu, dans les mêmes conditions expérimentales, qu'en faible quantité lors de la catalyse par le chlorure de zinc.

Toutes ces modifications seront discutées ultérieurement (p. 85).

2° - Réaction effectuée au reflux

a - Mode opératoire et résultats

Le mode opératoire est analogue à celui utilisé lors de la catalyse par $ZnCl_2$ (voir p. 21). La réaction est vive ; il suffit de chauffer le mélange initialement et le reflux est ensuite assuré par l'addition, au goutte à goutte, durant environ 30 minutes, du chlorure d'acide.

Un dégagement gazeux peu important (à peine 350 cm^3 pour 0,1 mole de PhCOCl) est observé durant la réaction ; il est constitué d'hydrogène et d'un peu d'oxyde de carbone. En fin de réaction (1 h 15 après le début de l'addition), nous recueillons un précipité relativement abondant (3 g dans le cas de $HSiEt_3$ et 7 g dans le cas de $HSiPr_3$). La distillation du filtrat permet enfin d'obtenir du trialcoylchlorosilane $ClSiR_3$, l'ester silicié $PhCOOSiR_3$, du siloxane R_6Si_2O, du toluène $PhCH_3$ et quelques traces de benzène C_6H_6 :

$$\underline{2}\ \underset{(I)}{PhCOCl} + \underset{(II)}{HSiR_3} \xrightarrow[\text{reflux}]{Ni/SiH} \begin{cases} \underset{(III)}{ClSiR_3} + \underset{(V)}{PhCOOCH_2Ph} \\ + \underset{(VI)}{PhCOOSiR_3} + \underset{(VII)}{PhCH_3} + \underset{(VIII)}{R_6Si_2O} + \underset{(XII)}{C_6H_6} \\ + \text{gaz } (H_2, CO) + \text{résidus} \end{cases}$$

Nous avons porté dans le tableau XI, les rendements en dérivés finals obtenus à partir de 0,1 mole de PhCOCl et 0,2 mole de $HSiPr_3$.

TABLEAU XI

(I)	(II)	(III)	(V)	(VI)	(VII)	(VIII)	(XII)	résidus
PhCOCl	$HSiEt_3$	95 %	0	64 %	30 %	27 %	traces	3 g
PhCOCl	$HSiPr_3$	96 %	0	66 %	13 %	25 %	traces	7 g

Les rendements en produits purs, obtenus après distillation, ont été établis comme précédemment (p. 78).

b - Conclusion

Le reflux du mélange réactionnel a eu pour principal effet d'entraîner la disparition totale du benzoate de benzyle après seulement 1 h 30 de réaction. Cela s'accompagne, comme dans le cas de la catalyse par $ZnCl_2$, d'une augmentation du rendement en ester silicié. Nous noterons cependant que la transformation de $PhCOOCH_2Ph$ est ici nettement plus rapide qu'en présence de $ZnCl_2$.

Il ressort aussi de ces résultats que les résidus sont plus abondants dans le cas du tripropylsilane, où la température de reflux est d'ailleurs plus élevée. Ces résidus ont été traités par une solution d'acide chlorhydrique puis essorés afin d'éliminer le chlorure de nickel soluble dans l'eau. Ils se présentent alors sous l'aspect d'une poudre blanche, infusible et insoluble dans les solvants organiques ; quant au spectre infrarouge, il présente des bandes d'absorption dans la région des 3000, 1600, 1450 et 700 cm^{-1}, pouvant être attribuées à des groupes phényles disubstitués ainsi qu'à des groupes $>CH_2$. Il semble que l'on puisse être en présence d'un polymère du type $(-PhCH_2-)_n$ et nous rapprocherons ce résultat de celui que nous avons obtenu à partir de $PhCH_2Cl$, en présence du catalyseur Ni/SiH, (voir p. 95).

En ce qui concerne le dégagement gazeux, nous verrons plus loin (p.97) que l'oxyde de carbone correspond à une décarbonylation, du chlorure d'acide, qui entraîne également la formation du benzène identifié dans la phase liquide.

Quand à la formation d'hydrogène et de carbure saturé, nous la rapprocherons de ce que nous avons observé (voir p. 95) dans la réaction de $PhCH_2Cl$ avec $HSiEt_3$ en présence de Ni/SiH.

B - REACTION EFFECTUEE EN PRESENCE DE CATALYSEUR Ni/Et_2S

Nous n'avons observé, à la température ambiante, aucune réaction en présence d'un tel catalyseur, quelle que soit la quantité

de sulfure d'éthyle employée dans la préparation du catalyseur. Par contre, la réaction se fait facilement dès que le mélange est chauffé au reflux ; nous avons étendu ce type de réaction à plusieurs chlorures d'acides substitués. Nous noterons, tout d'abord, que les résultats sont différents suivant la quantité d'Et_2S utiliséedans la préparation du catalyseur.

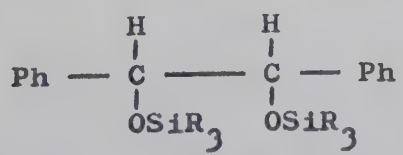
1° - Proportions moyennes de sulfure d'éthyle

Quand le catalyseur est préparé en présence de 0,05 à 0,5 g de sulfure d'éthyle (0,00055à 0,0055 mole) pour 1 g de $NiCl_2$ anhydre (0,0078 mole), la réaction entre ArCOCl et $HSiR_3$ conduit après 1 à 3 heures environ, (p.107) à un mélange de plusieurs dérivés, dont le chlorosilane attendu $ClSiR_3$, l'ester silicié $ArCOOSiR_3$, un dérivé $ArCH_3$, un peu de siloxane R_6Si_2O ainsi qu' un hydrocarbure aromatique ArH et un dérivé disiloxylé de l'hydrobenzoïne $ArCHOSiR_3$-$CHOSiR_3Ar$.

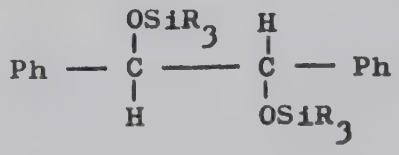
$$ArCOCl + HSiR_3 \xrightarrow[Ni/Et_2S]{\text{reflux 2 h}} \left\{ \begin{array}{l} R_3SiCl + ArCOOSiR_3 + ArCH_3 + R_6Si_2O \\ (III) \quad (VI) \quad (VII) \quad (VIII) \\ + \ ArH + CO\uparrow \\ (XII) \\ + \ (ArCHOSiR_3)_2 + H_2\uparrow \\ (XIII) \end{array} \right.$$

(proportions moyennes d'Et_2S)

L'étude spectrale, en infrarouge et en R.M.N., du dérivé de duplication obtenu à partir de PhCOCl, a montré qu'il était formé d'un mélange des deux diastéréoisomères thréo et érythro en proportions à peu près égales (environ 50 % de chaque forme).



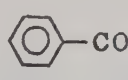
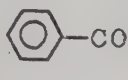
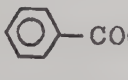
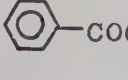
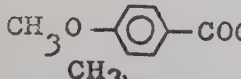
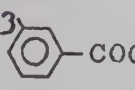
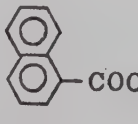
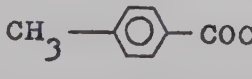
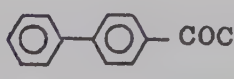
50 %



Nous noterons que ce dérivé est celui qu'avaient obtenu MM. E. FRAINNET et R. BOURHIS (16, 17) lors de l'action du benzaldéhyde sur le triéthylsilane en présence du même catalyseur. Nous avons enfin observé, au cours de ces réactions, qu'il intervient un dégagement gazeux (environ 1 200 cm^3 pour 0,1 mole de chlorure d'acide) ; l'analyse du gaz a montré qu'il était constitué d'hydrogène et d'oxyde de carbone dont les proportions sont en relation avec celles du dérivé de duplication et du dérivé ArH.

Nous avons porté dans le tableau XII, les rendements des différents composés aromatiques obtenus, en présence de catalyseur traité par des quantités moyennes d'Et_2S à partir de 0,3 mole de $HSiR_3$ et de 0,15 mole de chlorure d'acide ArCOCl. Le chlorosilane $ClSiR_3$ est obtenu à peu près quantitativement et n'a donc pas été mentionné dans ce tableau, non plus que le siloxane R_6Si_2O dont les quantités sont relativement faibles.

TABLEAU XII

(I)	(II)	Et_2S pour 1 g de $NiCl_2$	(VI)	(VII)	(XII)	(XIII)
	$HSiEt_3$	0,05 g	27 %	28 %	11 %	18 %
	$HSiEt_3$	0,2 g	15 %	11 %	23 %	40 %
	$HSiEt_3$	0,4 g	8 %	6 %	24 %	44 %
	$HSiPr_3$	0,2 g	12 %	10 %	25 %	30 %
	$HSiEt_3$	0,2 g	15 %	15 %	12 %	45 %
	$HSiEt_3$	0,4 g	8 %	8 %	20 %	52 %
	$HSiEt_3$	0,4 g	10 %	10 %	22 %	45 %
	$HSiEt_3$	0,4 g	traces	traces	12 %	70 %
	$HSiEt_3$	0,4 g	4 %	5 %	16 %	65 %

$ArCOOSiEt_3$ (VI), $ArCH_3$ (VII), ArH (XII), $(ArCHOSiR_3)_2$ (XIII).
Les rendements ont été établis par rapport au groupe Ar de départ.

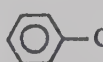
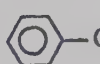
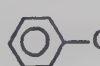
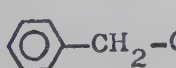
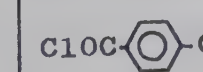
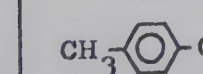
2° - Fortes proportions de sulfure d'éthyle

Quand le catalyseur au nickel est fortement souillé par Et_2S (2 g à 3 g d'Et_2S (0,022 à 0,033 mole) pour 1 g de $NiCl_2$ (0,0078 mole), la réaction qui intervient entre ArCOCl et $HSiR_3$ est plus lente (environ 3 à 6 heures) et nous n'obtenons pratiquement plus, dans les produits de la réaction, que le chlorosilane $ClSiR_3$ et l'hydrocarbure aromatique ArH (voir p. 117). Le dérivé de duplication ne se forme qu'en très faibles quantités, difficilement distillables. Enfin, le dégagement gazeux est plus important que dans le cas du catalyseur préparé en présence de quantités moyennes d'Et_2S (environ 2 000 cm^3 pour 0,1 mole de chlorure d'acide) ; l'analyse du gaz nous a permis de constater qu'il était formé essentiellement d'oxyde de carbone (90 %) et d'un peu d'hydrogène (7 %).

$$\underline{4}\ \text{ArCOCl} + \text{HSiR}_3 \xrightarrow[\text{Ni/Et}_2\text{S}\ \text{(fortes proportions d'Et}_2\text{S)}]{\text{reflux 3-6 h}} \underset{\text{(III)}}{\text{ClSiR}_3} + \underset{\text{(XII)}}{\text{ArH}} + \text{CO}$$

Nous avons porté dans le tableau XIII, les rendements obtenus en dérivé ArH et $ClSiR_3$, après distillation du mélange réactionnel.

TABLEAU XIII

ArCOCl	$HSiR_3$	Et_2S pour 1 g de $NiCl_2$	$ClSiR_3$	ArH
	$HSiEt_3$	2 g	90 %	88 %
	$HSiEt_3$	2 g	92 %	86 %
	$HSiEt_3$	2,3 g	90 %	82 %
	$HSiEt_3$	2 g	88 %	86 %
	$HSiEt_3$	2,1 g	89 %	85 %
	$HSiEt_3$	2 g	90 %	80 %

3° - Conclusion

L'examen des tableaux X et XI montre que l'addition de sulfure d'éthyle lors de la préparation du catalyseur favorise, surtout au début, l'évolution vers la formation du produit de duplication (XIII) au détriment de l'évolution vers la formation de l'ester silicié (VI). La formation du dérivé de duplication (XIII) rappelle, comme nous l'avons d'ailleurs déjà noté (p.82), les travaux de MM. E.FRAINNET et R. BOURHIS (16, 17) à partir des aldéhydes aromatiques et des trialcoylsilanes, en présence du même catalyseur.

Quant à la décarbonylation qui intervient au cours de nos réactions, elle prend aussi de l'importance au-fur-et-à-mesure que le catalyseur est préparé en présence de quantités croissantes de sulfure d'éthyle.

Les décarbonylations des chlorures d'acides ont déjà fait l'objet de quelques travaux qui font intervenir l'utilisation comme catalyseur, soit de métaux, soit de chlorures métalliques, soit enfin de complexes métalliques. MAILHE (53, 54), par l'emploi du nickel chauffé à 400° et J. TSUJI (55), par l'emploi de palladium ou de chlorure de palladium, à la température de 200°, ont obtenu de bons résultats mais seulement dans le cas des chlorures d'acides aliphatiques et la décarbonylation est alors toujours accompagnée de la formation d'HCl et d'oléfines.

$$\underline{5} \qquad RCOCl \xrightarrow[200°-400°]{\text{Ni ou Pd.}} CO + \text{oléfines} + HCl$$

Dans le cas des halogénures d'acides aromatiques, les mêmes modes opératoires permettent d'obtenir le chlorure d'aryle correspondant, mais avec des rendements plus faibles (50 % dans le cas de la catalyse par le nickel et 5 % dans le cas du palladium) :

$$\underline{6} \qquad ArCOCl \xrightarrow[200°-400°]{\text{Ni ou Pd.}} CO + ArCl$$

Par contre, la méthode récemment utilisée par J. BLUM (56) à partir des chlorures d'acides aromatiques, donne d'excellents résultats en chlorure d'aryle (80 à 90 %). La décarbonylation est effectuée, à basse température grâce à l'emploi, comme catalyseur, d'un complexe métallique, le chloro-tris-triphénylphosphine rhodium.

$$\underline{7} \qquad ArCOCl + RhCl\left[Ph_3P\right]_3 \longrightarrow ArCl + RhClCO\left[Ph_3P\right]_3$$

Nous citerons enfin l'obtention par E. ROTSHTEIN et R.W. SAVILLE (57) d'oxyde de carbone, de t.butylbenzène et d'HCl lors d'un essai d'acylation du benzène au moyen du chlorure de l'acide pivalique :

$$\underline{8} \qquad Me_3CCOCl + C_6H_6 \xrightarrow{AlCl_3} Me_3CPh + CO + HCl \quad (Rdt = 87\ \%)$$

Toutefois, le procédé de décarbonylation des chlorures d'acides aromatiques par les trialcoylsilanes que nous observons demeure particulier, en ce sens qu'il permet d'accéder, avec de bons rendements, à l'hydrocarbure ArH :

$$\underline{9} \qquad ArCOCl \xrightarrow[Ni/Et_2S]{HSiR_3} ArH + CO + ClSiR_3 \quad (Rdt = 82\text{-}88\ \%)$$

III - DISCUSSION

Introduction

Nous rappelerons tout d'abord que les résultats obtenus en présence de catalyseurs au nickel sont différents suivant que le catalyseur est souillé ou non par du sulfure d'éthyle. Ils varient aussi en fonction de la quantité d'Et_2S utilisée dans la préparation du catalyseur.

En résumé, nous avons observé, en présence des catalyseurs au nickel :

1 - dans le cas du catalyseur Ni/SiH, principalement la formation des dérivés $ArCOOSiR_3$ (VI), $ArCH_3$ (VII) et R_6Si_2O (VIII) et un peu de décarbonylation (ArH + CO).

2 - dans le cas du catalyseur au nickel moyennement souillé par Et_2S, principalement la formation d'un dérivé de duplication $(ArCHOSiR_3)_2$ et d'hydrogène ; il se forme également un peu des dérivés (VI), (VII) et (VIII) et la décarbonylation est plus importante que précédemment.

3 - dans le cas du catalyseur au nickel fortement souillé par Et_2S, principalement la décarbonylation de ArCOCl conduisant à l'hydrocarbure aromatique ArH et à de l'oxyde de carbone.

Les résultats observés en présence de Ni/SiH rappellent, hormis la faible décarbonylation de ArCOCl, ceux obtenus avec $ZnCl_2$ et cela nous amène à discuter la possibilité de formation, dans un stade intermédiaire, comme avec $ZnCl_2$, soit d'un alcoxysilane α-chloré (IX) (évolution A), soit d'un aldéhyde (X) (évolution S).

En ce qui concerne la formation d'un aldéhyde transitoire, nous verrons, que ce dérivé permet également d'expliquer, dans le cas du catalyseur faiblement souillé par Et_2S, la formation du dérivé de duplication (XIII), par rapprochement avec les résultats obtenus par MM. E. FRAINNET et R. BOURHIS à partir de ArCHO et de $HSiR_3$ dans les conditions expérimentales analogues.

Toutefois, la formation transitoire d'un alcoxysilane α-chloré $ArCHClOSiR_3$ ou d'un aldéhyde ArCHO ne permet pas, comme nous le verrons, d'expliquer la décarbonylation de ArCOCl que nous avons observée avec les trois types de catalyseur au nickel et particulièrement lorsqu'il est fortement souillé par Et_2S.

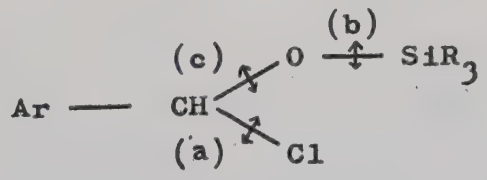
Nous verrons par contre qu'une scission homolytique de la liaison C-Cl de ArCOCl, intervenant sous l'action de $HSiR_3$ au niveau du catalyseur, peut rendre compte de cette décarbonylation, par l'intermédiaire d'un radical acyle $ArC\overset{\cdot}{O}$.

L'étude de cette scission homolytique de ArCOCl nous conduira d'ailleurs à envisager les autres évolutions pouvant intervenir à partir du radical acyle et en particulier celle qui est, semble-t-il, à l'origine de la formation de l'aldéhyde ArCHO envisagé plus haut.

Nous étudierons successivement ces diverses évolutions et nous déterminerons ensuite celle qui est la plus compatible avec les données expérimentales et bibliographiques que nous possédons.

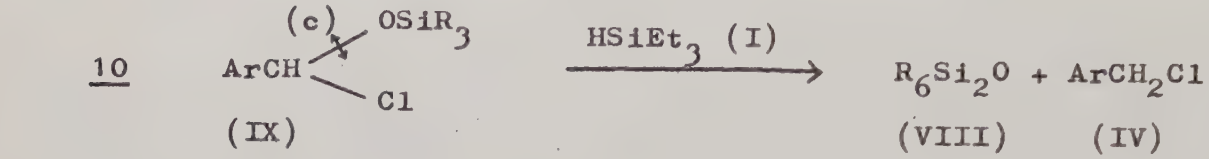
A - EVOLUTION DEBUTANT PAR UNE REACTION D'ADDITION (EVOLUTION A)

L'alcoxysilane α-chloré (IX) peut, dans la mesure où il ne se décomposerait pas rapidement en ArCHO et $ClSiR_3$, être soumis à plusieurs types de scissions, en (a), (b) ou (c), soit sous l'influence de ArCOCl, soit sous l'influence de $HSiR_3$ (voir p. 89).



Les scissions en (a) sous l'influence de $HSiR_3$ et en (b) sous l'influence de ArCOCl conduisent successivement (voir p. 31) à la formation d'un alcoxysilane $ArCH_2OSiR_3$ (XI) et d'un ester α-halogéné ArCHClOCOAr (XII). Nous verrons, lors de l'étude de l'évolution (S) que ces deux dérivés permettent d'aboutir, comme dans le cas de la catalyse par $ZnCl_2$, à la plupart des composés obtenus en présence du catalyseur Ni/SiH.

En ce qui concerne la scission (c) du dérivé (IX) par $HSiR_3$, nous avons déjà signalé (p.32) qu'elle pouvait conduire en principe à la formation de siloxane R_6Si_2O et d'halogénure de benzyle $ArCH_2Cl$:

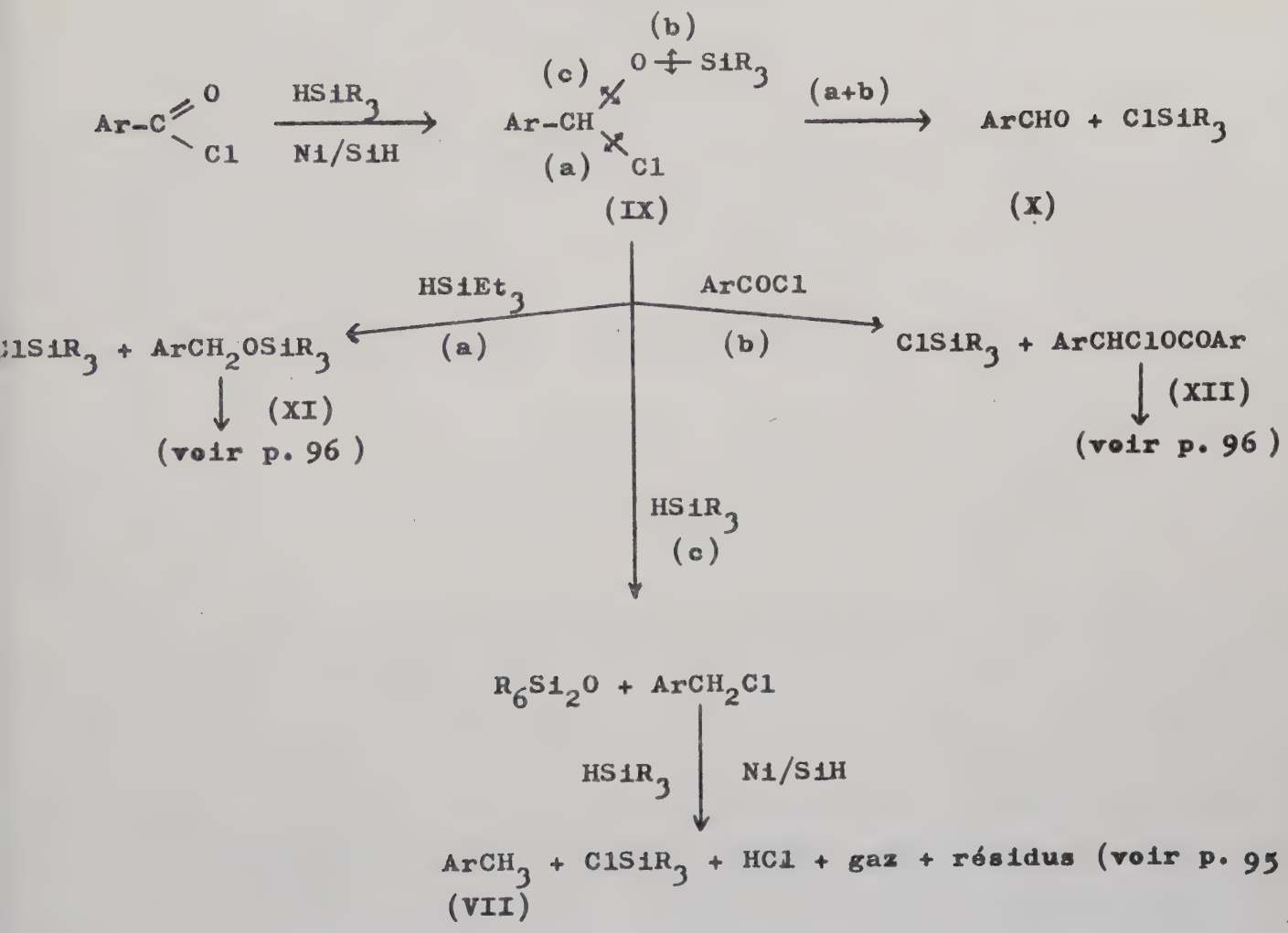


Si une telle réaction intervenait, nous retrouverions dans les produits finals de la réaction de ArCOCl sur $HSiR_3$, le siloxane R_6Si_2O, car ainsi que nous l'avons vérifié, les chlorures d'acides ne scindent pas les siloxanes en présence de catalyseurs au nickel, contrairement à ce que nous avions observé dans le cas du catalyseur $ZnCl_2$ (21) et (p.32). En ce qui concerne le dérivé chloré $ArCH_2Cl$ (IV) qui se formerait lors de la scission du composé d'addition (IX) par $HSiR_3$, nous verrons (p. 95) lors de l'étude de l'évolution (S) qu'un tel dérivé peut réagir facilement avec $HSiR_3$ en présence de catalyseur Ni/SiH pour conduire à la formation de $ArCH_3$ (VII) et de $ClSiR_3$ (III). La scission (c) de (IX), associée à l'une des deux autres scission (en a ou b), permettrait donc d'expliquer la formation, hormis les faibles quantités de ArH et CO, de tous les dérivés obtenus lors de l'action de ArCOCl sur $HSiR_3$ en présence de catalyseur Ni/SiH. Elle expliquerait, en outre, la formation du siloxane R_6Si_2O que nous avons obtenu en quantité faible, mais appréciable, en présence de ce catalyseur.

Nous avons porté dans le tableau XIV l'ensemble des réactions pouvant intervenir, suivant le mécanisme (A) à partir de ArCOCl et de $HSiR_3$ en présence de catalyseur au nickel Ni/SiH.

TABLEAU XIV

Evolution (A)



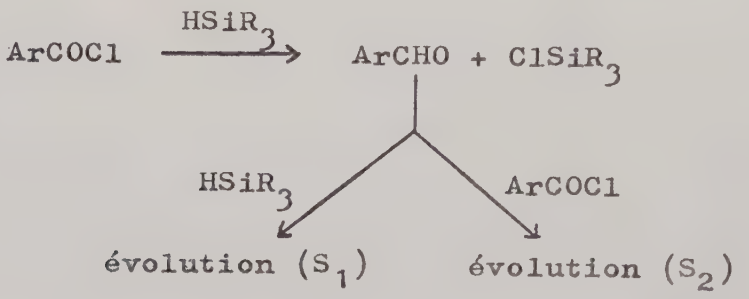
Comme nous l'avons déjà signalé, ce mécanisme (A) débutant par une réaction d'addition n'est pas suffisant pour interpréter tous les résultats observés avec les catalyseurs au nickel ; il n'explique pas, en particulier, la formation du dérivé de duplication (XIII), ni l'intervention d'une décarbonylation de ArCOCl, lorsque le catalyseur au nickel est souillé par du soufre. Finalement cette insuffisance du mécanisme (A) ajoutée à l'instabilité probable du dérivé d'addition (IX) n'est pas en faveur de son intervention dans nos réactions. Nous allons voir, par contre, que l'évolution (S) faisant intervenir une scission de la liaison C-Cl de ArCOCl, satisfait à tous les résultats que nous avons obtenus.

* $(PhCHOSiR_3)_2$

B - EVOLUTION DEBUTANT PAR UNE REACTION DE SCISSION (EVOLUTION S)

Nous allons voir tout d'abord, les réactions qui peuvent intervenir à partir de ArCHO lorsque ce composé se forme dans une phase intermédiaire.

Comme dans le cas de la catalyse par $ZnCl_2$, on est amené à envisager dans quelle mesure l'aldéhyde transitoire, pourrait réagir sur le chlorure d'acide et sur le trialcoylsilane :



Nous avons trouvé que, contrairement à ce que nous avions observé avec $ZnCl_2$, l'aldéhyde, en présence de catalyseur au nickel, est beaucoup plus réactif vis-à-vis de $HSiR_3$ que de ArCOCl.

Ainsi, dans le cas de l'action de PhCHO sur PhCOCl, la réaction, qui était extrêmement vive en présence de $ZnCl_2$, conduisant à l'ester α-chloré (XII) PhCHClOCOPh (voir p.44), ne se fait pratiquement pas en présence de Ni/SiH.

A la température ambiante, elle n'est pas terminée après 240 h de réaction ; par chauffage du mélange réactionnel, la réaction demeure incomplète après 48 heures. L'intervention d'une telle évolution ne peut donc être que négligeable.

Par contre ArCHO réagit très facilement, comme nous allons le voir, sur $HSiR_3$ en présence des catalyseurs au nickel.

1° - Evolution S_1 : action de l'aldéhyde ArCHO sur le trialcoylsilane

MM. E. FRAINNET et R. BOURHIS (16, 17) d'une part et N.E. GLOUSHKOVA et N.P. KHARITONOV (24) d'autre part, ont montré que le benzaldéhyde réagissait facilement, en présence de catalyseur Ni/SiH, sur le triéthylsilane, au reflux de ce dernier, pour conduire principalement à la formation d'un dérivé d'addition alcoxysilicié $PhCH_2OSiEt_3$; ils obtiennent également dans cette réaction un produit de duplication $PhCH(OSiR_3)CH(OSiR_3)Ph$ et un peu de siloxane Et_6Si_2O :

$$\underline{11}^{\ast} \quad PhCHO + HSiEt_3 \xrightarrow[125°]{Ni/SiH} \begin{cases} PhCH_2OSiEt_3 \ (XI) + Et_6Si_2O \ (VIII) \\ + \ (PhCHOSiEt_3)_2 \ (XIII) + H_2\uparrow \end{cases}$$

Les dérivés (XI) et (XIII) sont obtenus dans cette réaction dans les proportions relatives de 75 % et 25 %.

Par contre, quand la réaction est effectuée en présence de catalyseur Ni/Et_2S, MM. E.FRAINNET et R. BOURHIS, annoncent une augmentation très nette du rendement en dérivé de duplication (75 %) au détriment de l'alcoxysilane d'addition (25 %).

Ces résultats semblent être en accord avec ce que nous avons nous-mêmes observé à partir des chlorures d'acides aromatiques et des trialcoylsilanes. La formation de siloxane (VIII) dans la réaction 11 pourrait en effet expliquer la présence de ce dérivé (VIII) dans les réactions effectuées à partir de ArCOCl et de $HSiR_3$, en présence du catalyseur Ni/SiH.

∗ *Nous avons vérifié que cette réaction se faisait également à la température ambiante ; contrairement à ce que nous avions observé avec $ZnCl_2$; après 24 h nous avons obtenu par distillation, $PhCH_2OSiEt_3$ (Rdt = 82 %) et Et_6Si_2O (Rdt = 14 %). La formation du dérivé de duplication n'est pas ici observée.*

D'autre part, la formation essentiellement de dérivé de duplication (XIII), lorsque la réaction 11 est effectuée en présence de catalyseur Ni/Et_2S, pourrait expliquer, semble-t-il, l'apparition de ce dérivé (XIII) à partir de ArCOCl quand celui-ci est mis à réagir sur $HSiR_3$ en présence de catalyseur Ni/Et_2S moyennement souillé par Et_2S.

Quant à l'alcoxysilane (XI) nous ne l'avons jamais isolé dans nos produits de distillation. Toutefois, nous avons pu l'identifier en R.M.N. ($\delta CH_2 = 4,7.10^{-6}$) et en chromatographie en phase vapeur, au cours d'un essai effectué à la température ambiante, à partir de PhCOCl et de $HSiEt_3$ en présence de Ni/SiH (voir p.105). Nous n'isolons cependant pas $PhCH_2OSiEt_3$ en fin de réaction car il réagit, au fur et à mesure de sa formation, sur le chlorure d'acide de départ. Comme nous allons le voir, cette réaction est, contrairement au cas de la catalyse par $ZnCl_2$, relativement lente en présence de Ni/SiH, ce qui explique que l'on ait pu identifier $PhCH_2OSiEt_3$ au cours de l'opération.

2° - Transformation de $ArCH_2OSiR_3$

Nous avons vu précédemment (p. 68) qu'en présence de chlorure de zinc $PhCH_2OSiEt_3$ réagissait très rapidement, en quelques minutes, sur PhCOCl sans qu'il soit nécessaire de chauffer le mélange réactionnel. La réaction exothermique, conduisait à la formation de $ClSiEt_3$, $PhCOOCH_2Ph$, $PhCH_2Cl$ et $PhCOOSiEt_3$.

Dans le cas du catalyseur Ni/SiH, la réaction est plus lente, s'effectue à la température ambiante et ne provoque aucun dégagement de chaleur (voir p.121). Après 48 h, nous avons obtenu les dérivés suivants :

$$\underline{12}\quad PhCOCl + PhCH_2OSiEt_3 \xrightarrow[25°-48\ h]{Ni/SiH} \begin{cases} ClSiEt_3\ (III)\ 72\ \% + PhCOOCH_2Ph\ (V)\ 66\ \% \\ + PhCH_2Cl\ (IV)\ 6\ \% + PhCOOSiEt_3\ (VI)\ 14\ \% \end{cases}$$

Si nous chauffons le mélange initial, la réaction est alors très vive et se fait en quelques minutes (p.121). Nous isolons les mêmes dérivés, mais suivant des proportions différentes :

$$\underline{13}\quad PhCOCl + PhCH_2OSiEt_3 \xrightarrow[\text{reflux}\ 5\ \text{min.}]{Ni/SiH} \begin{cases} ClSiEt_3\ (III)\ 30\ \% + PhCOOCH_2Ph\ (V)\ 27\ \% \\ + PhCH_2Cl\ (IV)\ 31\ \% + PhCOOSiEt_3\ (VI)\ 54\ \% \\ + \text{résines} \end{cases}$$

Ces résultats rappellent ceux que nous avions obtenus en présence de $ZnCl_2$ à partir des mêmes dérivés de départ. La formation de $PhCOOCH_2Ph$ et de $ClSiEt_3$ est due à la scission normale du dérivé alcoxysilicié par le chlorure d'acide (21, 27) ; quant à l'obtention de $PhCH_2Cl$ et de $PhCOOSiEt_3$, elle est le résultat, ainsi que nous l'avons vérifié (voir p.122), d'une réaction secondaire, à partir de $PhCOOCH_2Ph$ et $ClSiEt_3$, qui s'est révélée un peu plus rapide en présence de catalyseur Ni/SiH qu'en présence de $ZnCl_2$ (p. 70).

$$\underset{(V)}{PhCOOCH_2Ph} + \underset{(IV)}{ClSiEt_3} \xrightarrow{Ni/SiH} \underset{(IV)}{PhCH_2Cl} + \underset{(VI)}{PhCOOSiEt_3}$$

D'autre part, nous notons, dans la réaction effectuée à chaud de PhCOCl sur $PhCH_2OSiEt_3$ en présence de Ni/SiH, la formation de quelques résines. Celles-ci sont dues, comme nous le verrons (p. 95) à l'intervention d'une réaction de polycondensation de type Friedel et Crafts, à partir de l'halogénure de benzyle au contact du catalyseur au nickel.

Nous noterons enfin que l'halogénure de benzyle $PhCH_2Cl$ obtenu ici à partir de $PhCH_2OSiEt_3$ et de PhCOCl, n'est jamais isolé dans la réaction de PhCOCl sur $HSiEt_3$. $PhCH_2Cl$ est en effet très réactif, en présence de Ni/SiH, vis-à-vis de $HSiEt_3$ et sa transformation intervient, comme nous allons le voir, très rapidement.

3° - Réactions secondaires

a) Formation de toluène

Nous avons déjà envisagé la formation de toluène $PhCH_3$ à partir de PhCOCl et de $HSiR_3$ lorsque la réaction était effectuée en présence de $ZnCl_2$ (p. 21). Nous y avons noté que le toluène ne pouvait se former que lorsque le mélange réactionnel était chauffé et que sa formation était due principalement à la réaction secondaire intervenant entre $HSiR_3$ et $PhCOOCH_2Ph$.

Nous allons voir par contre, que dans le cas du catalyseur Ni/SiH, la formation de toluène provient principalement de la réduction du chlorure de benzyle.

α) Action de $HSiEt_3$ sur $PhCOOCH_2Ph$

MM. E. FRAINNET et M. PAUL ont montré (46, 47) que $HSiEt_3$ pouvait réagir sur $PhCOOCH_2Ph$ en présence de catalyseur Ni/SiH suivant la réaction :

$$\underline{15} \qquad PhCOOCH_2Ph + HSiEt_3 \xrightarrow{Ni/SiH} PhCH_3 + PhCOOSiEt_3$$

Toutefois, cette réaction n'a lieu qu'au reflux du mélange et les rendements élevés (70 %) ne sont obtenus qu'après des durées de réactions nettement supérieures à celles que nous avons employées, de telle sorte que si cette réaction intervient, elle devrait n'être que négligeable.

β) Action de $HSiEt_3$ sur $PhCH_2Cl$

Le chlorure de benzyle réagit très facilement sur un trialcoylsilane $HSiR_3$ en présence de catalyseur Ni/SiH (voir p. 123). Lorsque ces deux composés sont mélangés à la température ambiante, la réaction est très vive, exothermique, et conduit à la formation de $ClSiR_3$ et de $PhCH_3$.

Nous observons aussi dans cette réaction la formation de résidus solides relativement importants et d'un peu d'HCl.

$$\underline{16}\quad PhCH_2Cl + HSiR_3 \xrightarrow{Ni/SiH} ClSiR_3 + PhCH_3 + (résines + HCl)$$

Nous noterons, par ailleurs, que la formation de résines et d'HCl observée dans cette expérience (ainsi que dans les réactions de PhCOCl avec $HSiR_3$ effectuées au reflux, voir p. 79) se retrouvent quand on chauffe simplement du chlorure de benzyle en présence de catalyseur Ni/SiH.

$$\underline{17}\quad PhCH_2Cl \xrightarrow[t°]{Ni/SiH} résines + HCl$$

Il semble que la formation de ces résidus solides soit due à l'intervention de réactions de polycondensation du type Friedel et Crafts. Nous avons d'autre part observé que les résidus solides obtenus dans les réactions 16 et 17 étaient identiques, comme nous l'avons vérifié en infrarouge, à ceux obtenus dans la réaction 2 entre le chlorure de benzoyle PhCOCl et les trialcoylsilanes $HSiR_3$.

Nous avons enfin trouvé que la formation des résidus solides devenait négligeable quand la température du mélange réactionnel restait voisine de la température ordinaire. Ceci explique la faible quantité de résidus obtenus dans la réaction de PhCOCl

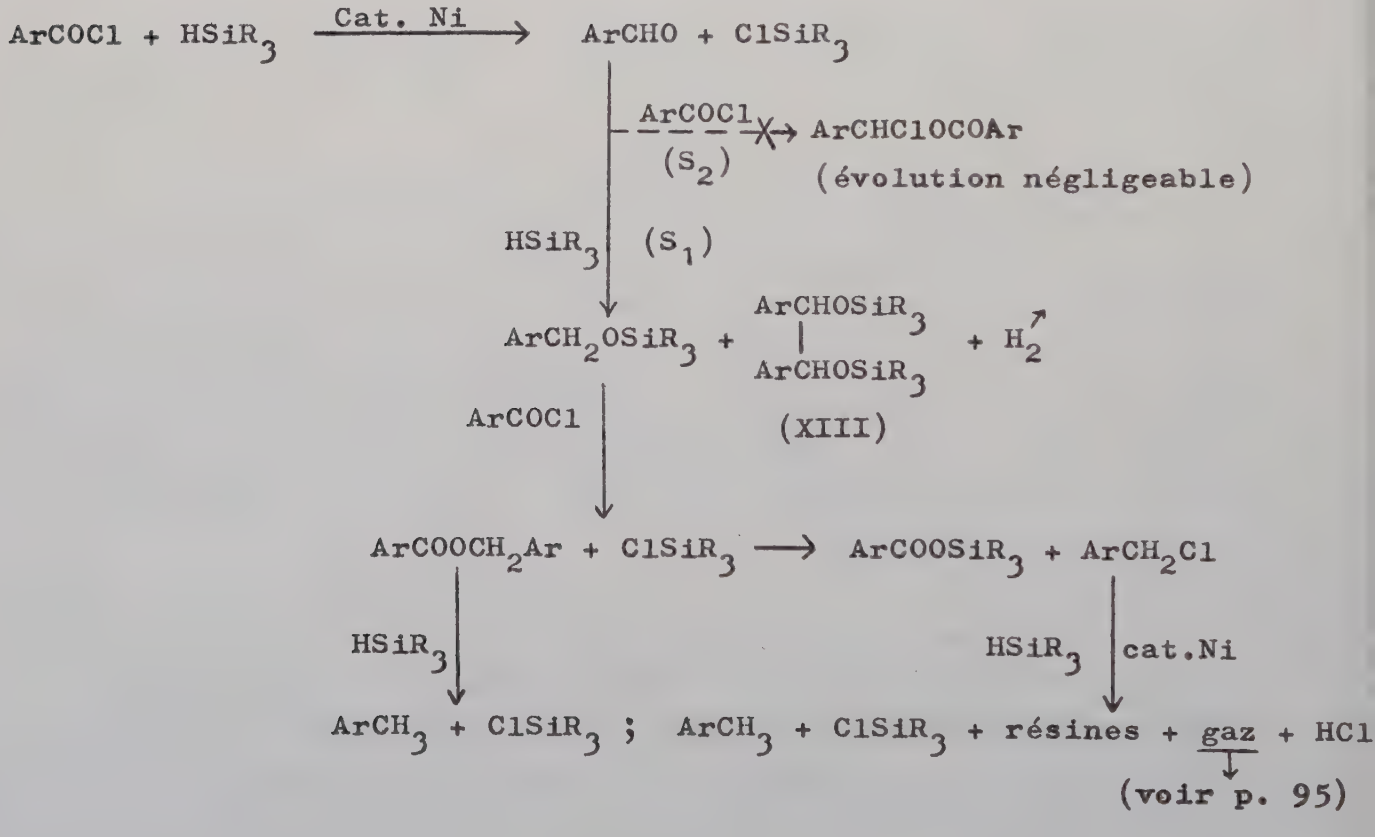
sur $HSiR_3$ en présence de Ni/SiH, lorsqu'elle est effectuée à la température ambiante. Par contre, la formation de résidus solides est, semble-t-il, favorisée au détriment de la formation de toluène quand la réaction est effectuée au reflux du trialcoylsilane, particulièrement lorsque la température de reflux est élevée comme c'est le cas avec le tripropylsilane (p.79).

4° - Résumé et conclusions

L'évolution dite "S" repose sur l'hypothèse de la formation initiale de ArCHO qui serait responsable ensuite de la formation de tous les produits observés. Le tableau XV résume les possibilités offertes par la formation initiale d'aldéhyde.

TABLEAU XV

(Evolution S)



(voir p. 95)

L'évolution (S_2) paraissant devoir être négligeable, cela nous amène à rechercher si on peut interpréter tous les résultats à partir de l'évolution (S_1). Au cours de la discussion précédente, résumée dans le tableau XV , nous avons vu que l'évolution S_1 rendait compte de la formation de tous les dérivés hormis celle de l'hydrocarbure ArH et de l'oxyde de carbone. Elle permet, en particulier, d'expliquer par analogie avec les travaux de MM. E. FRAINNET et R. BOURHIS sur PhCHO (16, 17) la formation du dérivé de duplication (XIII) lorsque le nickel est faiblement souillé par Et_2S.

Cependant cette évolution se révèle insuffisante puisqu'elle ne permet pas d'expliquer la décarbonylation de ArCOCl que nous avons observée avec les trois types de catalyseurs et particulièrement avec le catalyseur au nickel fortement souillé par Et_2S.

Notons, d'ailleurs, que MM. E.FRAINNET et R. BOURHIS n'ont signalé à aucun moment la formation d'oxyde de carbone lors de l'action des aldéhydes aromatiques sur $HSiR_3$ en présence des catalyseurs Ni/SiH et Ni/Et_2S, dans des conditions expérimentales pourtant voisines des nôtres.

Il semble donc que la décarbonylation prenne naissance à partir du chlorure d'acide de départ.

Nous avons déjà relevé, du point de vue bibliographique, des décarbonylations de chlorures d'acides (voir p. 84) ; généralement, le chlorure d'acide chauffé à une température supérieure à 200°, en présence d'un catalyseur approprié conduit à la formation d'oxyde de carbone et d'halogénure d'alcoyle ou d'aryle. Nous pouvions nous demander si les décarbonylations de ArCOCl que nous avons observées en présence de $HSiR_3$ et du catalyseur Ni/Et_2S ne procédaient pas d'une réaction du même genre : décarbonylation de ArCOCl au contact de Ni/Et_2S, conduisant à la formation de CO et de ArCl, puis réaction de ArCl sur $HSiR_3$ suivant le schéma :

$$ArCOCl \xrightarrow{Ni/Et_2S} CO + ArCl$$

$$ArCl + HSiR_3 \rightarrow ClSiR_3 + ArH$$

Nous avons vérifié, dans notre cas, qu'une telle évolution ne pouvait pas avoir lieu ; en effet, le chlorure de benzoyle ne donne pas d'oxyde de carbone lorsqu'il est chauffé, en présence de Ni/Et_2S, à la température de 120-130° à laquelle nous avons opéré jusqu'à présent.

Quant à la décarbonylation du chlorure de l'acide pivalique citée également (p. 85), elle résulte d'une évolution de la réaction, de type ionique, favorisée par la présence de $AlCl_3$; c'est un exemple exceptionnel, et d'autre part, on ne peut comparer l'aptitude du catalyseur Ni/Et_2S à celle du chlorure d'aluminium. Enfin, un mécanisme ionique ne permettrait pas d'expliquer la formation, dans nos réactions, d'un dérivé de duplication.

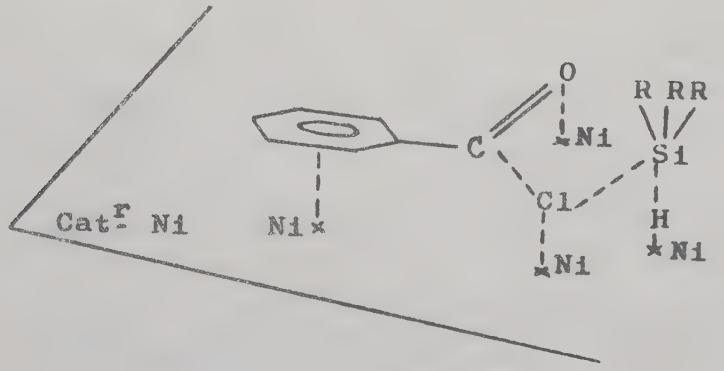
Nous avons été conduit, d'après nos résultats, à envisager l'intervention initiale d'une scission homolytique de la liaison C-Cl du chlorure d'acide, qui permet d'expliquer la décarbonylation de ArCOCl. En outre, une telle évolution rendrait compte également de la formation de tous les autres dérivés obtenus en présence des catalyseurs Ni/SiH et Ni/Et_2S.

En faveur de cette hypothèse, nous citerons les travaux de KUIVILA et WASLH Jr. (7, 8) sur la réduction des chlorures d'acides par l'hydrure de tri-n-butylétain. Comme nous l'avons déjà mentionné (p. 4), ces réactions conduisent à la formation d'un aldéhyde RCHO et d'un ester $RCOOCH_2R$; les auteurs proposent l'intervention d'un mécanisme radicalaire faisant intervenir la formation transitoire d'un radical acyle RCO. Il est d'ailleurs observé dans ces réactions la formation d'un peu d'oxyde de carbone et d'hydrocarbure, et les auteurs voient en cela une indication en faveur d'un tel mécanisme.

La réduction des chlorures d'acides aromatiques par les trialcoylsilanes pourrait, semble-t-il, résulter d'un mécanisme faisant intervenir des scissions homolytiques au contact du catalyseur au nickel.

De la confrontation des résultats obtenus au laboratoire avec les dérivés carbonylés (aldéhydes et cétones) et avec les chlorures (et anhydrides d'acides), il nous a paru, à MM. FRAINNET, BOURHIS et moi-même, que l'on pouvait envisager de décrire, en première approximation tout au moins, l'effet des divers catalyseurs au nickel par les évolutions exposées ci-après.

Les catalyseurs au nickel sont, en général, par leurs centres actifs, des adsorbants d'hydrogène et sont susceptibles de se complexer aux liaisons multiples, en particulier au groupe C=O (98) ; ils peuvent également avoir un rôle deshalogénant (96). Ces propriétés nous ont conduits à envisager l'hypothèse d'un affaiblissement, au contact du catalyseur, des liaisons H-Si, de $HSiR_3$ (97) et C-Cl de ArCOCl, favorisant la création d'une liaison Si-Cl et la formation d'un radical acyle $Ar\dot{C}=O$.



$$ArCOCl + HSiR_3 \xrightarrow{cat^r\ Ni} Ar\dot{C}O + ClSiR_3 + H\text{-}cat^r\ Ni$$

D'après les travaux de certains auteurs (98) sur des réactions données par les aldéhydes au contact de films de palladium, non seulement le groupe C=O mais aussi le groupe Ar pourrait être complexé à la surface du catalyseur.

Nous pouvons alors envisager à partir du radical acyle $Ar\dot{C}O$ trois possibilités, suivant le type de catalyseur utilisé.

1° - Dans le cas du catalyseur Ni/SiH , la concentration en centres actifs liés à de l'hydrogène adsorbé ($H\text{-}cat^{r}\text{-}Ni$) est grande ; la probabilité pour $\dot{A}rCO$ d'avoir de l'hydrogène, en vis-à-vis, sera forte avec ce catalyseur gorgé d'hydrogène et nous devrions avoir formation d'aldéhyde suivant la réaction 19 :

$$\underline{19} \qquad \dot{A}rCO \xrightarrow{H - Cat^{r} Ni} ArCHO$$

ArCHO pourra ensuite donner (82) par réaction sur $HSiR_3$ au niveau du catalyseur :

$$\underline{20} \qquad ArCHO + HSiR_3 \xrightarrow{Cat^{r} Ni} \dot{A}rCHOSiR_3 + H\text{-}Cat^{r} Ni$$

Le radical alcoxyle devrait pouvoir ensuite réagir soit sur de l'hydrogène adsorbé (réaction 21), soit quitter la surface du catalyseur pour donner le dérivé de duplication (réaction 22) :

$$\underline{21} \qquad \dot{A}rCHOSiR_3 \xrightarrow{H\text{-}cat^{r} Ni} ArCH_2OSiR_3 \quad (XI)$$

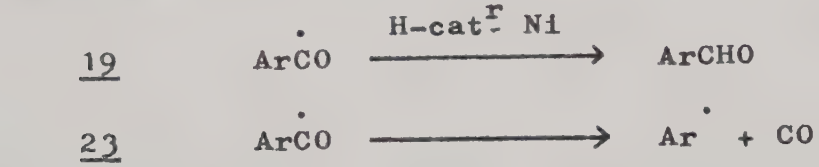
$$\underline{22} \qquad 2\dot{A}rCHOSiR_3 \longrightarrow \begin{matrix} ArCH\text{-}OSiR_3 \\ | \\ ArCH\text{-}OSiR_3 \end{matrix} \quad (XIII)$$

Dans le cas du catalyseur Ni/SiH, la concentration en hydrogène adsorbé ($H\text{-}cat^{r}$ Ni) est grande et l'alcoxysilane (XI) se formera principalement, conduisant ensuite (voir tableau XV , p.96) par réaction sur ArCOCl, aux dérivés finals obtenus en présence de ce catalyseur.

2° - Dans le cas où le catalyseur au nickel est préparé en présence de quantités moyennes d'Et_2S (0,05 à 0,4 g), la concentration en centres actifs, sur le catalyseur, est plus faible ; la probabilité pour le radical acyle

d'avoir, en vis-à-vis, de l'hydrogène est affaiblie par rapport à ce qu'elle était dans le cas précédent (cat^{r} Ni/SiH), et $ArCO^{\bullet}$ tendra à se décarbonyler. Une des plus importantes réactions des radicaux acyles est en effet leur décarbonylation à des températures moyennement élevées (99), conduisant à la formation de radicaux alcoyles ou aryles*.

Finalement, nous pouvons avoir, à partir de $ArCO^{\bullet}$, les deux réactions :



ArCHO pourrait conduire ensuite, suivant la réaction 20 au radical $ArCHOSiR_3^{\bullet}$. Or, nous sommes dans le cas où la concentration en ($H\text{-}cat^{r}$ Ni) est faible ; $ArCHOSiR_3^{\bullet}$ tendra donc à désorber et la réaction 22 de duplication se fera principalement.

Quant au radical $Ar^{\bullet}$ formé dans la réaction 23, il peut ensuite donner** au contact du catalyseur par exemple, l'hydrocarbure ArH correspondant :

* *Signalons que nous n'avons pas observé, dans nos réactions, la formation de benzile PhCOCOPh que nous aurions pu attendre à partir des radicaux acyles $ArCO^{\bullet}$. Nous n'avons relevé, dans la littérature, qu'un exemple de formation d'un tel dérivé, mais sous forme de traces seulement, lors de la décarbonylation de PhCOCl en présence de catalyseurs métalliques (80).*

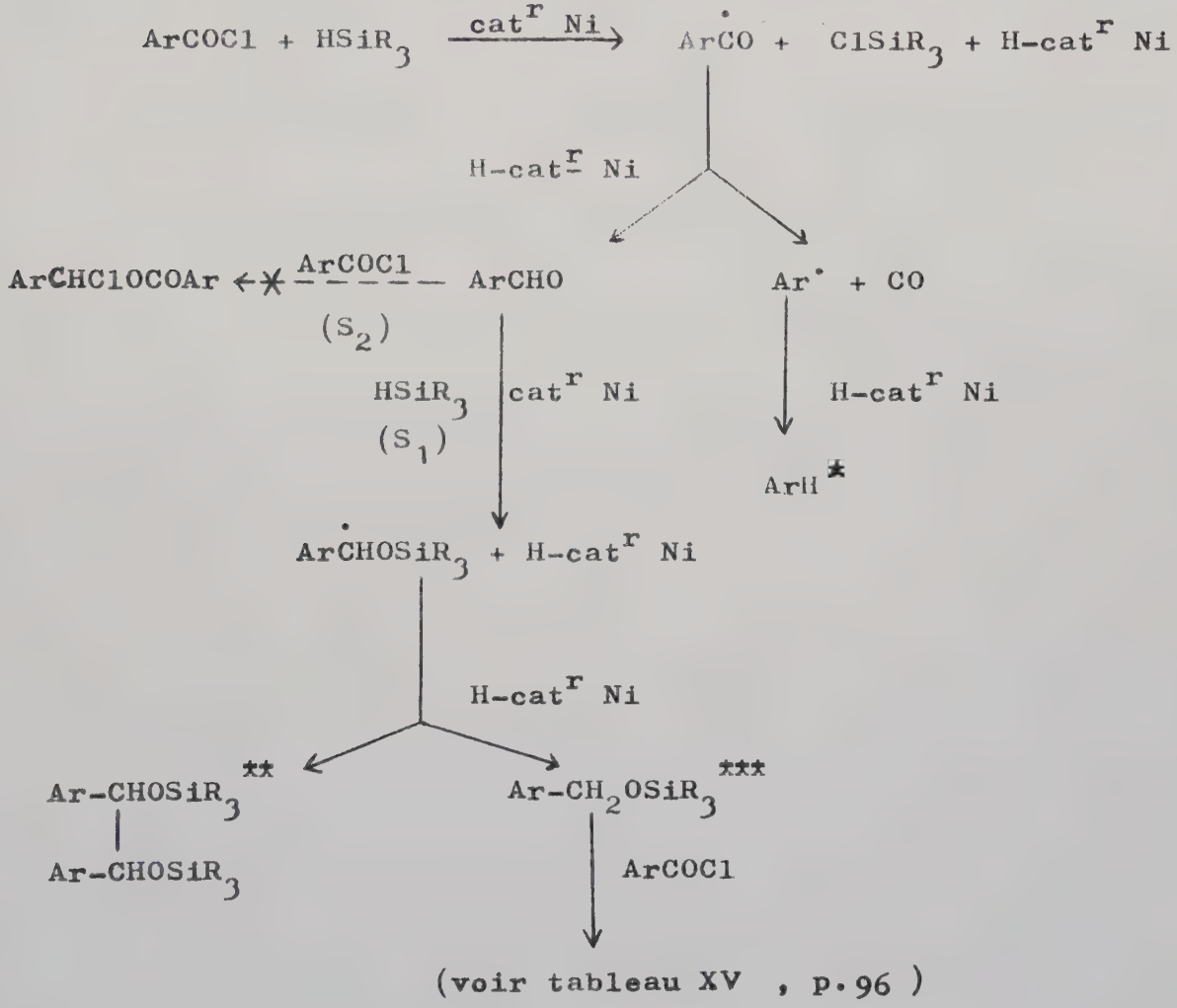
** *Nous n'avons pas obtenu de diphényle Ph-Ph dans nos réactions. Nous n'avons trouvé, d'autre part, aucun exemple de formation d'un tel dérivé dans les décarbonylations de PhCOCl ou de PhCHO.*

3° - Dans le cas où la quantité d'Et_2S utilisée dans la préparation du catalyseur est grande (2 à 3 g), le nombre de centres actifs où le radical acyle pourra être libéré est très réduit ; celà entraîne un ralentissement important de la première étape (la réaction se révèle, en effet, lente). D'autre part, la concentration en hydrogène adsorbé ($H\text{-}cat^{r}\text{-}Ni$) sera aussi très faible, de sorte que la probabilité pour $Ar\dot{C}O$ de s'hydrogéner, au contact du catalyseur, sera très réduite. Finalement $Ar\dot{C}O$ tendra essentiellement à se décarbonyler (voir p. 101).

En résumé, le mécanisme réactionnel (S) tel que nous l'envisageons ici, à partir d'une scission homolytique de ArCOCl, permet d'expliquer, contrairement à l'évolution (A),(tableau XIV, p. 89), la formation de tous les dérivés que nous avons obtenus à partir de ArCOCl et de $HSiR_3$ suivant les trois modes de catalyse au nickel utilisés. Nous l'avons retenu comme le plus probable et l'avons schématisé dans le tableau XVI (p. suivante).

TABLEAU XVI

Evolution débutant par une scission homolytique de ArCOCl



* *Evolution principale dans le cas du catalyseur au nickel fortement souillé par Et_2S*

** *Evolution principale dans le cas du catalyseur au nickel faiblement souillé par Et_2S*

*** *Evolution principale dans le cas du catalyseur Ni/SiH.*

IV - PARTIE EXPERIMENTALE

Contrairement au chlorure de zinc, le catalyseur Ni/SiH, colloïdal, n'a pas pu être décanté avant la distillation du mélange réactionnel. Par contre, le catalyseur Ni/Et_2S se décante facilement et nous l'avons retiré avant chaque distillation.

A - REACTIONS EFFECTUEES EN PRESENCE DE CATALYSEUR Ni/SiH

1° - Réactions effectuées à la température ambiante

a) Action de PhCOCl sur $HSiEt_3$

On mélange, dès le début, 14 g de PhCOCl (0,1 mole) et 23,2 g de $HSiEt_3$ (0,2 mole) en présence du catalyseur au nickel préparé par réduction (voir p.75) de 1 g de $NiCl_2$ anhydre par 5 g de $HSiEt_3$; la réaction est effectuée à la température de 25° suivant le mode opératoire décrit précédemment (p.77).

On suit en infrarouge la disparition de la bande d'absorption ν C=O à 1 750 cm^{-1} de PhCOCl ; la réaction est terminée après 150 h ; on recueille ensuite, par distillation du mélange :

1 - une fraction légère (Eb_1 = jusqu'à 55° ; m = 26 g) que l'on recueille en refroidissant au moyen d'un mélange carboglace-acétone ; l'analyse chromatographique de cette fraction a montré qu'elle était constituée de triéthylsilane excédentaire (28 %), de toluène (12 %) et du triéthylchlorosilane (60 %).

2 - de l'hexaéthyldisiloxane Et_6Si_2O (Eb_1 = 60-62° ; m = 4 g ; n_D^{20} = 1,4342 ; Rdt = 20 %).

3 - du benzoate de triéthylsilyle $PhCOOSiEt_3$ ($Eb_{0,8}$ = 98-100° ; m = 2,25 g ; n^{20}_D = 1,4933 ; Rdt = 50 %).

4 - du benzoate de benzyle $PhCOOCH_2Ph$ ($Eb_{0,8}$ = 125-7° ; m = 2,25 g ; n^{20}_D = 1,5681 ; Rdt = 22 %).

Remarque : Lors d'un essai identique, nous avons identifié, au cours de la réaction, le triéthylbenzyloxysilane $PhCH_2OSiEt_3$, intermédiaire, en R.M.N. par son signal caractéristique δCH_2 à $4,7.10^{-6}$; par contre, nous n'avons jamais pu identifier le benzaldéhyde PhCHO.

b) Action de PhCOCl sur $HSiPr_3$

La réaction est effectuée dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment. Le mélange de 7 g (0,05 mole) de PhCOCl et de 15,8 g (0,1 mole) de $HSiPr_3$ est agité, à la température de 25°, en présence de catalyseur Ni/SiH, préparé à partir de 1 g de $NiCl_2$, durant 250 h jusqu'à disparition, en infrarouge, de la bande d'absorption ν C=O à 1 750 cm^{-1} de PhCOCl. Nous isolons ensuite, par distillation :

1 - une première fraction ($Eb_{0,8}$ = jusqu'à 90° ; m = 35,7 g) qui distillée une seconde fois, nous a donné, à côté du tripropylsilane excédentaire, 2,4 g de toluène $PhCH_3$ (Eb_{760} = 110-112° ; n^{20}_D = 1,4962 ; d^{20}_4 = 0,870 ; Rdt = 26 %) et 18,5 g de tripropylchlorosilane Pr_3SiCl (Eb_{25} = 92-94° ; n^{20}_D = 1,4414 ; Rdt = 95 %).

2 - une fraction lourde ($Eb_{0,8}$ = 91 à 155° ; m = 14,5 g) dont l'analyse chromatographique a montré qu'elle était formée de benzoate de tripropylsilyle $PhCOOSiPr_3$ (50 %), de benzoate de benzyle $PhCOOCH_2Ph$ (30 %) et d'hexapropyldisiloxane Pr_6Si_2O (20 %).

2° - Réactions effectuées au reflux

a) Action de $PhCOCl$ sur $HSiEt_3$

14 g de $PhCOCl$ (0,1 mole) ont été ajoutés sous atmosphère d'argon, durant 45 minutes, goutte à goutte, au moyen d'une ampoule à brome, à 23,2 g (0,2 mole) de $HSiEt_3$ porté préalablement au reflux en présence de 1 g de catalyseur Ni/SiH. La réaction est vive et le reflux est ensuite assuré par l'addition du chlorure d'acide ; lorsque celle-ci est terminée, nous chauffons à nouveau durant environ 30 minutes au moyen d'un chauffe-ballon porté à la température de 130°. En fin de réaction nous essorons 3 g de résidus contenant du catalyseur au nickel ; la distillation du filtrat donne :

1 - une première fraction (Eb_{25} = jusqu'à 75° ; m = 22,8 g) dans laquelle l'analyse chromatographique révèle la présence de $HSiEt_3$ (15 %), $PhCH_3$ (11 %), $ClSiEt_3$ (72 %), C_6H_6 (traces).

2 - de l'hexaéthyldisiloxane, Et_6Si_2O ($Eb_{0,8}$ = 63-65° ; m = 6 g ; n_D^{20} = 1,4345 ; Rdt = 27 %).

3 - du benzoate de triéthylsilyle $PhCOOSiEt_3$ ($Eb_{0,8}$ = 95-97° ; m = 6,5 g ; n_D^{20} = 1,4937 ; Rdt = 64 %).

Au cours de cette réaction, nous avons obtenu 400 cm^3 de gaz dont l'analyse, réalisée au moyen d'un appareil Hermann Moritz, est la suivante : H_2 : 40 % ; oxyde de carbone : 10 % ; argon : 50 %. Le résidu solide recueilli avant la distillation est, après élimination du catalyseur au nickel (voir p. 80) de couleur blanche non silicié, infusible jusqu'à 300°, et insoluble dans les solvants organiques (voir p. 80).

b) Réaction de $PhCOCl$ sur $HSiPr_3$

Dans les mêmes conditions que précédemment, on met à réagir 14 g (0,1 mole) de chlorure de benzoyle et 31,5 g de tripro-

pylsilane (0,2 mole). Nous recueillons 1 h après le début de l'opération 350 cm^3 de gaz et 7 g de résidus solides, contenant du catalyseur au nickel ; ces résidus sont analogues à ceux que nous avions obtenus dans la réaction précédente. Le filtrat donne par distillation, hormis $HSiPr_3$ excédentaire :

1 - du toluène $PhCH_3$ (Eb_{760} = 110-112° ; m = 1,1 g ; n_D^{20} = 1,4965 ; d_4^{20} = 0,861 ; Rdt = 13 %.

2 - du tripropylchlorosilane Pr_3SiCl (Eb_{25} = 94-96° ; m = 18,3 g ; n_D^{20} = 1,4418 ; Rdt = 96 %).

3 - de l'hexapropyldisiloxane Pr_6Si_2O ($Eb_{0,8}$ = 108-110° ; m = 6,8 g ; n_D^{20} = 1,4419 ; Rdt = 25 %).

4 - du benzoate de tripropylsilyle $PhCOOSiPr_3$ ($Eb_{0,9}$ = 129-31° ; m = 7,4 g ; n_D^{20} = 1,4894 ; Rdt = 66 %).

B - REACTION EFFECTUEE EN PRESENCE DE CATALYSEUR AU NICKEL SOUILLE PAR DE FAIBLES QUANTITES D'Et_2S

1° - Action de $PhCOCl$ sur $HSiEt_3$

a) Catalyseur préparé en présence de 0,05 g d'Et_2S

Nous versons, goutte à goutte, sous atmosphère d'argon, 21 g de chlorure de benzoyle (0,15 mole), dans 32 g de triéthylsilane (0,28 mole) porté préalablement au reflux, en présence de catalyseur Ni/Et_2S préparé par traitement, durant 24 heures, de 1 g de chlorure de nickel anhydre par 5 g d'hydrogénosilane en présence de 0,05 g de sulfure d'éthyle.

Après 2 heures de réaction, nous recueillons 1 000 cm^3 de gaz dont l'analyse a montré qu'ils contenaient, en plus de l'argon, de l'oxyde de carbone (40 %) et de l'hydrogène (40 %). La phase liquide est distillées, après essorage de 1,4 g de produits solides contenant le catalyseur Ni/Et_2S ; le catalyseur ici, paraît entièrement éliminé du filtrat contrairement au cas du catalyseur Ni/SiH.

Nous obtenons par distillation :

1 - une première fraction (Eb_{760} = 78-110° ; m = 9 g) constituée d'après la C.P.V. de : benzène, 15 % ; triéthylsilane, 50 % ; toluène, 35 % ; du triéthylchlorosilane $ClSiEt_3$ (Eb_{760} = 148-50° ; m = 20,2 g ; n_D^{20} = 1,4311).

2 - du siloxane Et_6Si_2O ($Eb_{0,8}$ = 75-78° ; m = 3,8 g ; n_D^{20} = 1,4438).

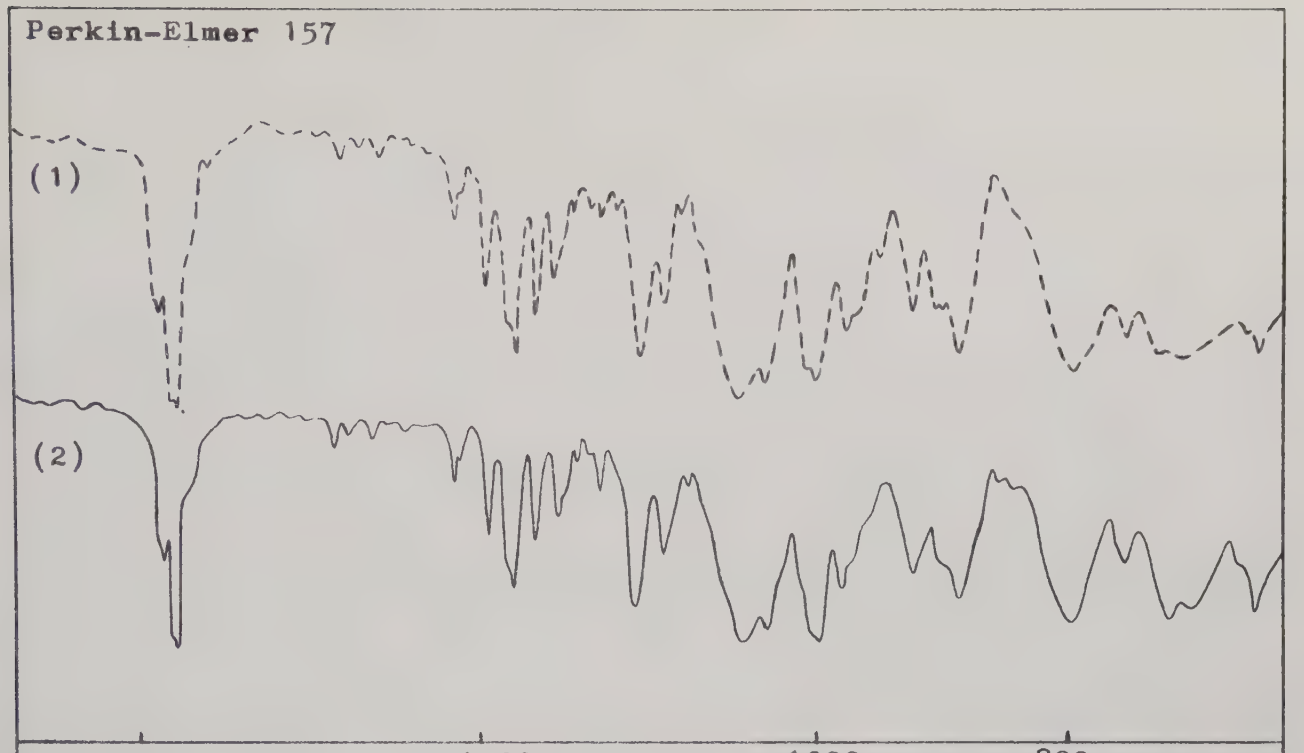
3 - du benzoate de triéthylsilyle, $PhCO_2SiEt_3$ ($Eb_{0,8}$ = 95-97° ; m = 9,3 g ; n_D^{20} = 1,4929, Rdt = 27 %).

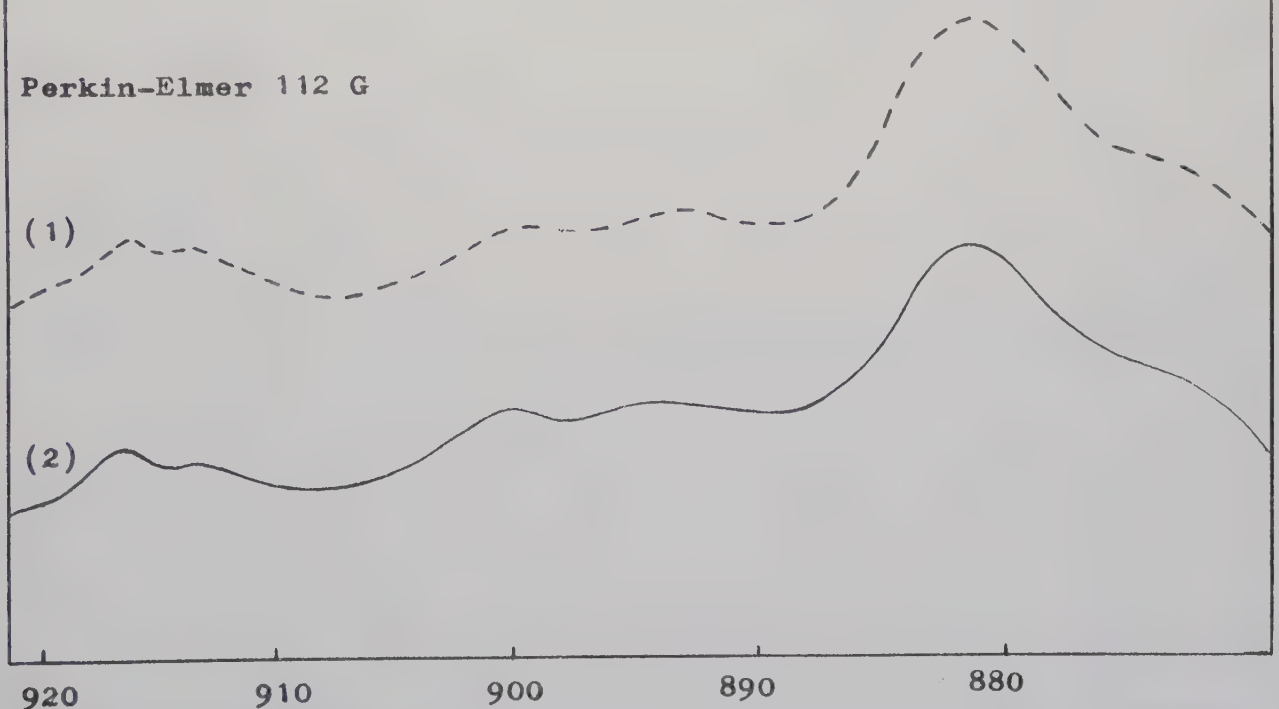
4 - du dérivé disiloxylé de l'hydrobenzoïne : $PhCHOSiEt_3$-$CHOSiEt_3Ph$ ($Eb_{0,8}$ = 185-87° ; m = 6 g ; n_D^{20} = 1,5067 ; d_4^{20} = 0,970 ; Rdt = 18 %) identique au composé disilicié obtenu à partir de $(PhCO)_2O$ et de $HSiEt_3$ en présence de catalyseur Ni/Et_2S (voir p.181). Le spectre de résonance magnétique nucléaire de ce dérivé présente deux signaux d'importance égale, l'un à $4,51.10^{-6}$ correspondant au dérivé méso et l'autre à $4,72.10^{-6}$ correspondant au dérivé thréo (16) ; les deux formes diastéréoisomères thréo et érythro sont donc en proportion à peu près égales. Ce dérivé disiloxylé de l'hydrobenzoïne a été aussi trouvé, par ses caractéristiques physiques et ses données spectrales (en infrarouge et en R.M.N.), identique au dérivé de duplication obtenu par MM. E.FRAINNET et R.BOURHIS à partir du benzaldéhyde PhCHO et du triéthylsilane (16, 17). (voir fig. 8 et 9, p. 109).

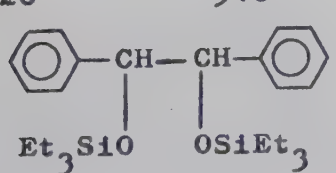
b) Catalyseur préparé en présence de 0,2 g d'Et_2S

A partir des mêmes composés que précédemment, mais avec un catalyseur souillé par davantage d'Et_2S (0,2 g Et_2S), on obtient après 2 h 30 de réaction, un dégagement gazeux de 1 400 cm^3 formé de 60 % d'hydrogène et de 40 % d'oxyde de carbone, ainsi qu'une phase liquide qui donne, par distillation :

1 - une première fraction (Eb_{760} = 78-118° ; m = 10,2 g) dont la composition est déterminée par C.P.V. (benzène, 29 % ; triéthylsilane, 56 % ; toluène, 15 %).

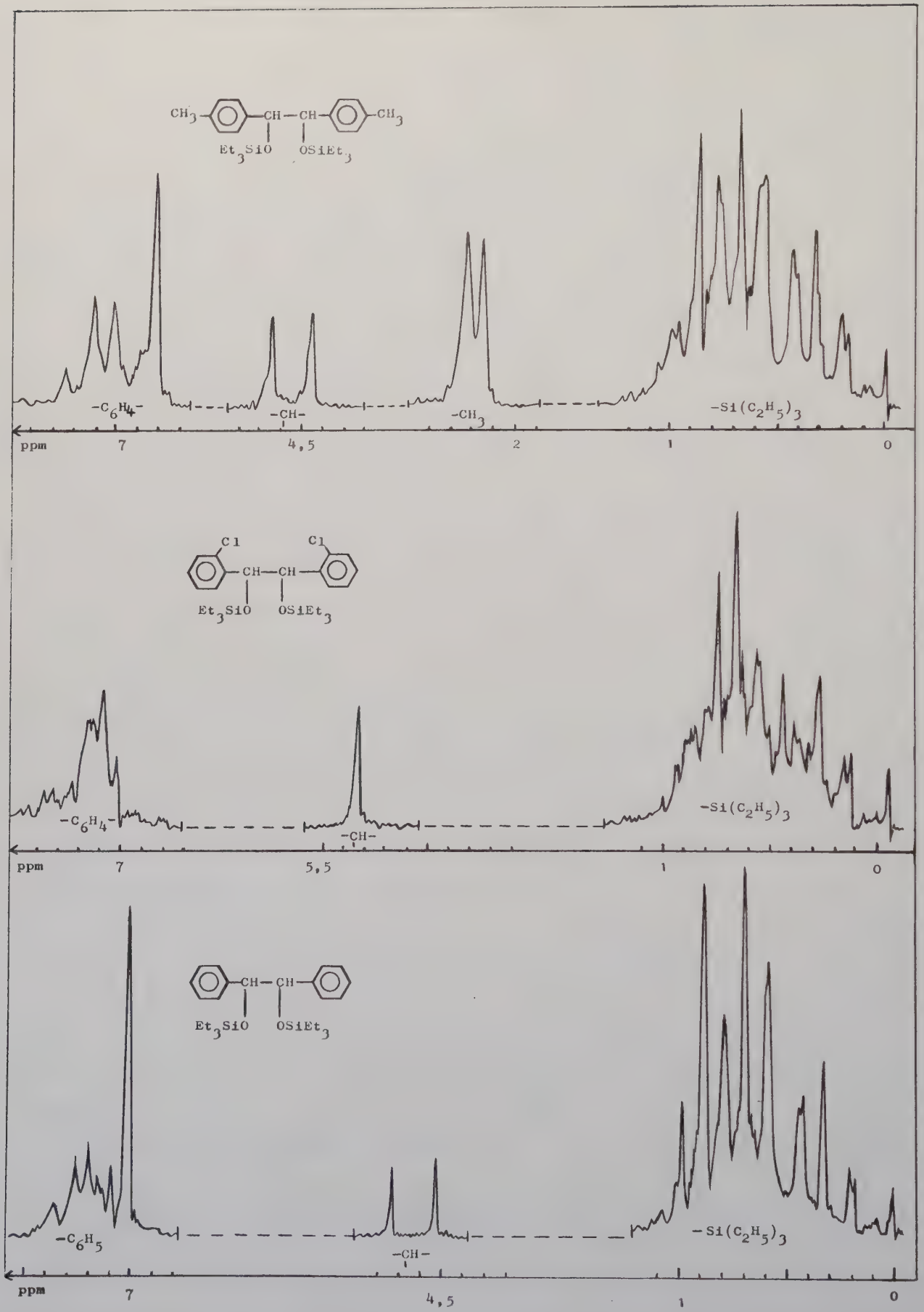






(1) $PhCHO + HSiEt_3 + Ni/Et_2S$ { érythro 55 % ; thréo 45 %

(2) $PhCOCl + HSiEt_3 + Ni/Et_2S$


CH3
CH—CH
CH3
Et3SiO
OSiEt3
-C6H4-
-CH-
-CH3
-Si(C2H5)3
ppm
7
4,5
2
1
0
Cl
Cl
CH—CH
Et3SiO
OSiEt3
-C6H4-
-CH-
-Si(C2H5)3
ppm
7
5,5
1
0
CH—CH
Et3SiO
OSiEt3
-C6H5
-CH-
-Si(C2H5)3
ppm
7
4,5
1
0

2 - du triéthylchlorosilane, $ClSiEt_3$ (Eb_{760} = 148-50° ; m = 20,8 g ; n^{20}_D = 1,4315).

3 - du siloxane Et_6Si_2O ($Eb_{0,8}$ = 75-78° ; m = 2,4 g ; n^{20}_D = 1,4339).

4 - du benzoate de triéthylsilyle $PhCOOSiEt_3$ ($Eb_{0,8}$ = 95-98° ; m = 4,1 g ; n^{20}_D = 1,4931 ; Rdt = 15 %).

5 - du dérivé de duplication $PhCHOSiEt_3$-$CHOSiEt_3Ph$ ($Eb_{0,8}$ = 185-87° ; m = 13,3 g ; n^{20}_D = 1,5068 ; Rdt : 40 %).

c) Catalyseur préparé en présence de 0,4 g d'Et_2S

Nous avons opéré dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment et à partir des mêmes quantités de produits de départ. Après réaction, nous recueillons 1,8 g de résidus et par distillation du filtrat :

1 - une fraction (Eb_{25} = jusqu'à 75° ; m = 32,3 g) constituée de : benzène, 36 % ; triéthylsilane, 58 % ; triéthylchlorosilane, 6 %.

2 - du siloxane Et_6Si_2O (Eb_1 = 80-83° ; m = 1,8 g ; n^{20}_D = 1,4342).

3 - de l'ester silicié $PhCOOSiEt_3$ (Eb_1 = 100-105° ; m = 1,3 g ; n^{20}_D = 1,4930 ; Rdt : 8 %).

4 - du dérivé de duplication $(PhCHOSiEt_3)_2$ (Eb_1 = 192-95° ; m = 14,2 g ; n^{20}_D = 1,5070 ; rdt : 44 %).

D'autre part, nous avons obtenu, au cours de cette réaction 1 900 cm^3 de gaz constitué, à côté d'air résiduel, d'hydrogène, 50 % et d'oxyde de carbone, 37 %.

2°- Action de PhCOCl sur $HSiPr_3$

Dans les mêmes conditions que précédemment, on met à réagir 21 g de chlorure de benzoyle (0,15 mole) et 47 g de tripropylsilane (0,3 mole) en présence de catalyseur Ni/Et_2S préparé en présence de 0,2 g d'Et_2S. Après 3 heures de reflux, 3 000 cm^3 de gaz sont recueillis et l'analyse au moyen d'un appareil du type d'Orsat, fait

apparaître la présence d'oxyde de carbone et d'hydrogène dans les proportions respectivement de 76 % et 13 %. La distillation de la phase liquide permet d'obtenir :

1 - du benzène (Eb_{760} = 80° ; m = 5,1 g ; n^{20}_D = 1,5008 ; d^{20}_4 = 0,869 ; Rdt = 25 %.

2 - du tripropylchlorosilane $ClSiPr_3$ (Eb_{25} = 98-100° ; m = 27,8 g ; n^{20}_D = 1,4426).

3 - une fraction ($Eb_{1,5}$ = 137-210° ; m = 5,7 g) constituée essentiellement par du benzoate de tripropylsilyle $PhCOOSiPr_3$ souillé d'après le spectre infrarouge par un peu de siloxane Pr_6Si_2O.

4 - une dernière fraction ($Eb_{1,5}$ = 205-7° ; m = 10,8 g ; n^{20}_D = 1,4971 ; d^{20}_4 = 0,937 ; Si % Tr. 10,67) est constituée par le dérivé disiloxylé hydrobenzoïnique $PhCHOSiPr_3$-$CHOSiPr_3Ph$ (Rdt = 30 %).

La méthanolyse en présence de quelques gouttes d'HCl de 10 g de ce composé a permis d'obtenir 7,5 g de tripropylméthoxysilane Pr_3SiOMe (Eb_{25} = 92-94° ; n^{20}_D = 1,4273 ; d^{20}_4 = 0,827) et un composé solide (m = 3,7 g, F = 99°) que nous avons identifié par son spectre infrarouge, au mélange d'hydrobenzoïnes PhCHOH-CHOHPh (ces spectres infrarouges sont effectués en pastille de KBr).

3° - <u>Action du p.CH_3O-C_6H_4-COCl sur $HSiEt_3$</u>

A partir de 25,5 g de p.CH_3O-C_6H_4-COCl (0,15 mole), 38 g de $HSiEt_3$ (0,33 mole) et en présence du catalyseur Ni/Et_2S préparé en présence de 0,2 g d'Et_2S, nous obtenons après 3 heures de reflux 1 800 cm^3 de gaz (hydrogène, 47 % ; oxyde de carbone, 18 %) ainsi qu'une phase liquide dont la distillation donne :

1 - une première fraction (Eb_{160} = jusqu'à 100° ; m = 28,7 g) constituée d'après la C.P.V. de triéthylsilane excédentaire (10 %), d'anisole $PhOCH_3$ (7 %) et de chlorotriéthylsilane $ClSiEt_3$ (77 %).

2 - une seconde fraction (Eb_{25} = 70-130°, m = 4,3 g) constituée d'après la C.P.V. de siloxane, Et_6Si_2O (85 %) et de paraméthylanisole p.$CH_3OC_6H_4CH_3$ (15 %).

3 - du paraméthoxybenzoate de triéthylsilyle p.$CH_3OC_6H_4CO_2SiEt_3$ ($Eb_{0,7}$ = 145° ; m = 5,8 g ; n^{20}_D = 1,5095 ; d^{20}_4 = 1,0197 ; Rdt = 15 %).

Analyse : $CH_3C_6H_4COOSiEt_3$ $C_{14}H_{22}O_3Si$

Calc. %	C 63,15	H 8,27	Si 10,52
Tr.	63,20	8,21	10,42

Une dernière fraction est constituée par le dérivé de duplication p.$CH_3OC_6H_4CHOSiEt_3$-$CHOSiEt_3C_6H_4OCH_3$p. ($Eb_{0,5}$ = 216° ; m = 15 g ; n^{20}_D = 0,995 ; Si % Tr. = 11,24, Calc. = 11,14 % ; Rdt = 45 %).

4° - Action du m.CH_3-C_6H_4-COCl sur $HSiEt_3$

Dans les mêmes conditions opératoires, 23,2 g (0,15 mole) de m.CH_3-C_6H_4-COCl sont mis à réagir avec 34 g de $HSiEt_3$ (0,3 mole) en présence de Ni/Et_2S (0,4 g de Et_2S pour 1 g de $NiCl_2$). Après 3 heures, au reflux, nous avons recueilli 2 300 cm^3 de gaz (oxyde de carbone 20 % ; hydrogène, 65 %), et, par distillation de la phase liquide :

1 - une première fraction ; (Eb_{760} = jusqu'à 142° ; m = 13,5 g).

2 - une seconde fraction, (Eb_{25} = 50-52° ; m = 15 g).

3 - le siloxane Et_6Si_2O ($Eb_{0,5}$ = 75-77° ; m = 3,9 g ; n^{20}_D = 1,4344).

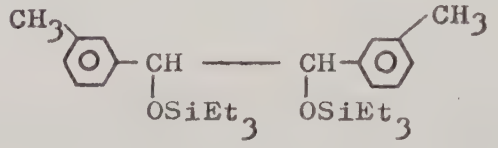
Dans les fractions lourdes, nous identifions l'ester silicié m.CH_3-C_6H_4-CO_2SiEt_3 ($Eb_{0,5}$ = 112-15° ; m = 3,2 g ; n^{20}_D = 1,4952 ; d^{20}_4 = 0,9801 ; Rdt = 8 %).

Analyse : $CH_3C_6H_4COOSiEt_3$ $C_{14}H_{22}O_2Si$

Calc. %	C 67,20	H 8,80	Si 11,20
Tr.	67,32	8,68	11,16

La dernière fraction est constituée par le dérivé de duplication m.$CH_3C_6H_4CHOSiEt_3$-$CHOSiEt_3C_6H_4CH_3$.m ($Eb_{0,5}$ = 180-3° ; m = 17,2 g ; n_D^{20} = 1,5082 ; d_4^{20} = 0,956 ; RM Calc. 145,70 ; RM Tr. 146,46 ; Rdt : 52 %).

Analyse :



$C_{28}H_{46}O_2Si_2$

Calc. %	C	71,48	H	9,78	Si	11,91
Tr.		71,51		9,72		11,83

Le chromatogramme de la première fraction, réalisée avec une colonne Apiezon L 20 %, présente trois pics attribuables, le premier à $HSiEt_3$ (17 %), le second au toluène (21 %) et le troisième (61 %) à un mélange de chlorosilane $ClSiEt_3$ et de métaxylène m.$CH_3C_6H_4CH_3$.

La seconde fraction contient $ClSiEt_3$ et du métaxylène. Afin de doser ces deux composés qui ne peuvent pas être séparés par distillation, ni par C.P.V., nous avons effectué l'hydrolyse, à la température ambiante, des deux premières fractions (m = 13,5 g et m = 15 g) ; nous avons trouvé ensuite, que la phase organique extraite à l'éther était constituée de triéthylsilane (30 %), de toluène (18 %) de métaxylène (20 %) et de triéthylsilanol (32 %).

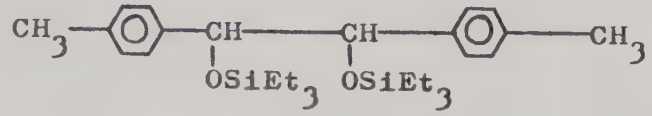
5° - Action du p.CH_3-C_6H_4-COCl sur $HSiEt_3$

A partir de 23,18 g (0,15 mole) de chlorure d'acide, de 32,8 g (0,27 mole) de triéthylsilane et en présence du catalyseur Ni/Et_2S (1 g de $NiCl_2$ traité en présence de 0,4 g de Et_2S), nous avons obtenu après 2 h de réaction, 1 800 cm^3 de gaz (oxyde de carbone, 20 % ; hydrogène, 65 %) et par distillation de la phase liquide :

1 - une première fraction (Eb_{160} = jusqu'à 100° ; m = 24,3 g) identifiée, en C.P.V., à un mélange de toluène (8 %) et de triéthylchlorosilane (92 %).

2 - ensuite une seconde fraction (Eb_1 = jusqu'à 158°, m = 4,5 g) constituée de siloxane (40 %), Et_6Si_2O, et d'ester silicié $p.CH_3C_6H_4CO_2SiEt_3$ (60 %).

3 - la fraction principale formée par le dérivé de duplication $p.CH_3C_6H_4CHOSiEt_3$-$CHOSiEt_3C_6H_4CH_3p.$ ($Eb_{0,6}$ = 179-180° ; m = 24,3 g ; n^{20}_D = 1,5085 ; d^{20}_4 = 0,970 ; Rdt = 70 % ; en R.M.N., deux signaux d'égales importances à 4,48 et 4,68.10^{-6}). (voir p. 110).

Analyse :  $C_{28}H_{46}O_2Si_2$

Calc. %	C	71,48	H	9,78	Si 11,91
Tr.		72,38		9,89	11,87

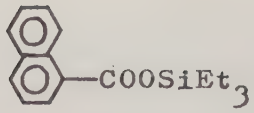
6° - Action de α-$C_{10}H_7$-COCl sur $HSiEt_3$

A partir de 27,5 g (0,14 mole) de chlorure d'acide, de 34,6 g (0,3 mole) de triéthylsilane, et en présence du catalyseur Ni/Et_2S (0,4 g de Et_2S), nous obtenons après 3 h de réaction, 1 900 cm^3 de gaz (oxyde de carbone 40 % ; hydrogène, 46 %). Par distillation de la phase liquide, nous obtenons le triéthylsilane excédentaire et le triéthylchlorosilane attendu, puis un dérivé solide, (Eb_1 = 80-83° ; m = 4 g) que nous avons identifié au naphtalène par son point de fusion, F = 80°, et également par son spectre infrarouge.

Analyse : $C_{10}H_8$

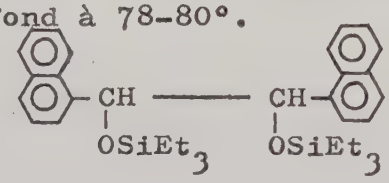
Calc. %	C	93,75	H	6,25
Tr.		92,33		6,31

On recueille ensuite, au cours de la distillation, l'ester silicié α-$C_{10}H_7CO_2SiEt_3$ ($Eb_{0,4}$ = 164-5° ; m = 4 g ; n^{20}_D = 1,5470 ; d^{20}_4 = 1,035, RM. Tr. = 87,84 ; Calc. = 86,35 ; Rdt : 10 %).

Analyse :  $C_{17}H_{22}O_2Si$

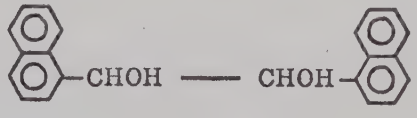
Calc. %	C	71,32	H	7,69	Si	9,79
Tr.		71,37		8,01		9,69

Une dernière fraction est constituée par le dérivé disiloxylé de duplication $\alpha.C_{10}H_7CHOSiEt_3$-$CHOSiEt_3\alpha.C_{10}H_7$ ($Eb_{0,4}$ = 237-38° ; m = 15 g ; n_D^{20} = 1,5865 ; d_4^{20} = 1,0625 ; RM. Tr. = 171,31 ; Calc. = 170,57 ; Rdt : 45 %). Ce dérivé cristallise au bout de quelques heures et fond à 78-80°.

Analyse :  $C_{34}H_{46}O_2Si_2$

Calc. %	C	75,27	H	8,48	Si	10,33
Tr.		77,72		8,36		10,10

La méthanolyse de ce composé a donné un dérivé solide, blanc, de point de fusion F = 184° constitué vraisemblablement par un mélange d'α-hydronaphtoïnes érythro et thréo.

Analyse :  $C_{22}H_{18}O_2$

Calc. %	C	84,07	H	5,73	O	10,19
Tr.		83,89		5,80		9,97

7° - Action du $p.C_6H_4-C_6H_5-COCl$ sur $HSiEt_3$

On met à réagir 29,3 g (0,135 mole) de chlorure d'acide et 37 g (0,32 mole) de triéthylsilane, en présence de catalyseur Ni/Et_2S (1 g de $NiCl_2$ traité en présence de 0,4 g de Et_2S). Après 4 h de réaction, au reflux, nous recueillons 1 800 cm^3 de gaz constitué d'oxyde de carbone (16 %) et d'hydrogène (65 %) ; la distilla-

tion de la phase liquide donne après élimination du triéthylsilane excédentaire et du triéthylchlorosilane attendu :

1 - une fraction ($Eb_{0,8}$ = 70-100° ; m = 3,2 g) qui cristallise en partie par refroidissement. La phase solide, cristallisée dans l'éther, est constituée par du diphényle (m = 2 g, F = 70°) ainsi que le montre le spectre infrarouge, et la phase liquide par du siloxane Et_6Si_2O.

2 - le paraphénylbenzoate de triéthylsilyle p.C_6H_5-C_6H_4-CO_2SiEt_3 ($Eb_{0,8}$ = 182-84° ; m = 2,5g).

3 - la fraction principale, constituée, comme dans les cas précédents, par le dérivé de duplication p.C_6H_5-$C_6H_4CHOSiEt_3$-$CHOSiEt_3$-C_6H_4-C_6H_5p. ($Eb_{0,8}$ = 270° ; m = 24 g ; n_D^{20} = 1,5768 ; Rdt = 65 %).

Analyse : $C_{38}H_{50}O_2Si_2$

Calc. %	C	76,76	H	8,41	Si	9,42
Tr.		76,48		8,34		9,33

C - REACTIONS EFFECTUEES EN PRESENCE DE CATALYSEUR AU NICKEL SOUILLE PAR DE FORTES QUANTITES D'Et_2S

1° - Action de PhCOCl sur $HSiEt_3$

La réaction est réalisée à partir de 21 g de chlorure de benzoyle (0,15 mole) et de 35 g de triéthylsilane (0,3 mole), en présence du catalyseur au nickel fortement souillé par Et_2S. Ce catalyseur est préparé par traitement de 1 g de chlorure de nickel au moyen de 5 g de triéthylsilane en présence de 2 g de Et_2S, avec chauffage au reflux durant environ 30 h.

Le reflux au cours de la réaction est assuré par l'addition au goutte à goutte de PhCOCl et par un léger chauffage du mélange réactionnel au moyen d'un bain d'huile porté à la température de 80°. Après 5 h de réaction, nous avons recueilli 3 200 cm^3 de gaz dont l'analyse réalisée au moyen d'un appareil Hermann-Moritz s'éta-

blit comme suit : oxyde de carbone, 88 % ; hydrogène, 10 %. Par distillation de la phase liquide, on recueille quatre factions :

1 - la première (Eb_{380} = jusqu'à 95° ; m = 23,2 g) est étudiée en chromatographie en phase gazeuse (Apiezon L : t = 79°) ; elle est constituée par du benzène (43 %), du sulfure d'éthyle (7 %) et du triéthylsilane excédentaire (50 %).

2 - la seconde fraction (Eb_{175} = jusqu'à 100° ; m = 15,6 g) est constituée par du triéthylchlorosilane souillé d'un peu de triéthylsilane (7 % environ).

3 - la troisième par du triéthylchlorosilane (Eb_{115} = 86-89° ; m = 12,5 g ; n_D^{20} = 1,4315 ; Rdt = 90 %).

4 - la quatrième (Eb_1 = jusqu'à 90° ; m = 2,5 g) est, d'après le spectre infrarouge, un mélange de chlorure de benzoyle n'ayant pas réagi, de benzoate de triéthylsilyle et de siloxane Et_6Si_2O.

Une seconde distillation de la premièrre fraction, au moyen d'une colonne à bande tournante Verre et Technique, nous a permis d'isoler 8,5 g de benzène qui a été identifié par son spectre infrarouge et par ses constantes physiques (Eb_{760} = 80-81° ; n_D^{20} = 1,5013 ; d_4^{20} = 0,869 ; RM. Tr. 26,45 ; Calc. 26,52 ; Rdt = 88 %).

2° - <u>Action du p.CH_3-C_6H_4-COCl sur $HSiEt_3$</u>

A partir de 15,4 g de chlorure d'acide (0,15 mole) et de 23,2 g (0,30 mole) de triéthylsilane, dans les mêmes conditions que précédemment (catalyseur préparé par traitement de 1 g $NiCl_2$ par 5 g $HSiEt_3$ en présence de 2 g de Et_2S), nous avons obtenu 1 900 cm^3 de gaz (oxyde de carbone 88 % ; hydrogène, 6 %). Par distillation de la phase liquide, on isole :

1 - une première fraction (Eb_{760} = 107-160° ; m = 29 g) dont la composition a été établie par analyse chromatographique : triéthylsilane excédentaire, 36 % ; sulfure d'éthyle 6 %, toluène, 23 % ; triéthylchlorosilane, 35 %.

2 - une seconde fraction (Eb_1 = jusqu'à 120° ; m = 2,8 g) le spectre infrarouge révèle la présence de siloxane Et_6Si_3O, d'ester silicié et de dérivé de duplication.

3° - Action du $m.CH_3-C_6H_4-COCl$ sur $HSiEt_3$

0,1 mole de $m.CH_3C_6H_4COCl$ est mis à réagir sur $HSiEt_3$ (0,2 mole) dans les conditions précédentes ; on obtient après 4 heures de réaction 2 000 cm^3 de gaz (oxyde de carbone : 85 % ; hydrogène, 8 %). La distillation de la solution finale donne une fraction (Eb_{760} = 107-60°, m = 38 g) identifiée, chromatographiquement, à un mélange de sulfure d'éthyle (5 %), de triéthylsilane excédentaire, (31 %), de toluène (22 %) et de triéthylchlorosilane (42 %). En fin de distillation, on recueille 4 g de résidus dans lesquels le spectre infrarouge indique la présence de dérivé de duplication, de siloxane et d'ester silicié.

4° - Action de $PhCH_2-COCl$ sur $HSiEt_3$

Dans les mêmes conditions que précédemment, on met à réagir 25,5 g de $PhCH_2COCl$ (0,1 mole) et 23,2 g de triéthylsilane (0,2 mole) en présence du catalyseur Ni/Et_2S (1 g $NiCl_2$, 2 g de Et_2S). Après 5 h de réaction au reflux, nous recueillons 2 000 cm^3 de gaz : oxyde de carbone, 86 %, hydrogène 7 %. La phase liquide est distillée et donne une seule fraction importante (Eb_{760} = 107-155° ; m = 38,5 g) dont la composition est déterminée par l'analyse chromatographique en phase vapeur : sulfure d'éthyle (traces), triéthylsilane (42 %), toluène (18 %), triéthylchlorosilane (38 %). Il reste en fin de distillation 1,8 g de résidus constitués de siloxane Et_6Si_2O et d'ester silicié, $PhCH_2CO_2SiEt_3$.

5° - Action du $m.Cl-C_6H_4-COCl$ sur $HSiEt_3$

17,4 g (0,1 mole) du chlorure de l'acide méta chlorobenzoïque sont mis à réagir durant 4 h, dans les conditions précédentes, avec 23,3 g (0,2 mole) de triéthylsilane en présence de cata-

lyseur Ni/Et_2S (1 g $NiCl_2$, 2 g de Et_2S). On recueille 2 000 cm^3 de gaz (oxyde de carbone 83 %, hydrogène 9 %). La distillation de la solution finale donne une première fraction (Eb_{760} = 107-150° ; m = 39 g) qui est constituée, mis à part le triéthylsilane excédentaire et le sulfure d'éthyle, par du chlorobenzène (27 %) et du triéthylchlorosilane (36 %). On trouve en fin de distillation 4 g de résidus formés, d'après la C.P.V., principalement de triéthylchlorosilane et d'un peu de siloxane et de dérivé de duplication.

6° - Action du p.ClCO-C_6H_4-COCl sur $HSiEt_3$

Le dichlorure d'acide (m = 30,3 g, 0,15 mole) est additionné au triéthylsilane (m = 42,8 g, 0,37 mole) en présence de catalyseur Ni/Et_2S (2,1 g de Et_2S pour 1 g de $NiCl_2$). Nous recueillons après 6 h de réaction au reflux 6 900 cm^3 de gaz constitués, à côté d'air résiduel, d'oxyde de carbone (90 %).

Par distillation de la phase liquide, on isole quatre fractions :

1 - la première (Eb_{760} = 86-100°, m = 11 g) est constituée, d'après l'analyse chromatographique, par du triéthylsilane (20 %) et du benzène (80 %). Distillée une seconde fois, au moyen d'une colonne à distiller à bande tournante, Verre et Technique, elle permet d'isoler du benzène pur (Eb_{760} = 79-80°, m = 8,4 g ; n_D^{20} = 1,5011 ; d_4^{20} = 0,8735)

2 - la seconde fraction (Eb_{760} = 110-125° ; m = 2,7 g) est identifiée chromatographiquement à un mélange de triéthylsilane (82 %) et de benzène (18 %).

3 - la troisième fraction (Eb_{25} = 45-55° ; m = 45 g ; n_D^{20} = 1,4322) est constituée essentiellement de triéthylchlorosilane.

4 - la dernière fraction (Eb_{25} = 55-150°, m = 7 g) distillée une seconde fois donne 4 g d'hexaéthyldisiloxane ($Eb_{1,5}$ = 80-82° ; n_D^{20} = 1,4353).

D - REACTIONS SECONDAIRES

1° - Action de $PhCOCl$ sur $PhCH_2OSiEt_3$

a) réaction effectuée à la température ambiante

La catalyseur Ni/SiH a été préparé par réduction de 0,5 g de $NiCl_2$ anhydre par 3 g de $HSiEt_3$. Nous avons ensuite distillé sous 1 mm avec entrée d'argon, l'excès de triéthylsilane et le triéthylchlorosilane formé ; nous ajoutons, ensuite, au catalyseur, sous atmosphère d'argon, 16,5 g de $PhCH_2OSiEt_3$ (0,075 mole) et 10,5 g de PhCOCl (0,075 mole). Le mélange est agité au moyen d'un agitateur magnétique et nous ne constatons aucune élévation de température, contrairement à ce que nous avions observé en présence de $ZnCl_2$ (p. 68). La réaction est terminée après 48 h. Avant distillation du mélange réactionnel, nous avons identifié en R.M.N., $PhCH_2Cl$, (δCH_2 = $4,43.10^{-6}$) et $PhCOOCH_2Ph$ (δCH_2 = $5,26.10^{-6}$) et, en infrarouge, $PhCOOSiEt_3$ (ν C=O à 1 700 cm^{-1}) et $PhCOOCH_2Ph$ (C=O à 1 725 cm^{-1}). Par distillation, nous avons obtenu :

1 - $ClSiEt_3$ (Eb_{27} = 55-57° ; m = 8,2 g ; n_D^{20} = 1,4317 ; Rdt = 72 %).
2 - $PhCH_2Cl$ (Eb_{27} = 76-78° ; m = 0,8 g ; Rdt = 6,3 %.
3 - $PhCOOSiEt_3$ (Eb_1 = 92-95°, m = 2,6 g ; n_D^{20} = 1,4934 ; Rdt = 14 %).
4 - $PhCOOCH_2Ph$ (Eb_1 = 133-36° ; m = 10,8 g ; n_D^{20} = 1,5683 ; Rdt = 66 %).

b) réaction effectuée au reflux

La réaction est effectuée à partir des mêmes quantités de produit de départ que précédemment. Le mélange est chauffé à 110° ; la réaction est très vive et nous observons un léger dégagement d'HCl. La réaction est terminée après 5 minutes ; nous recueillons 2,6 g de résidus solides et par distillation du filtrat :

1 - $ClSiEt_3$ (m = 3,2 g ; Rdt : 30 %), $PhCH_2Cl$ (m = 3,6 g ; Rdt = 31 %).

2 - $PhCOOSiEt_3$ (m = 9,8 g ; Rdt = 54 %) et $PhPOOCH_2Ph$ (m = 4,5 g Rdt = 27 %).

2° - Action de $PhCOOCH_2Ph$ sur $ClSiEt_3$

Un mélange de 10,6 g (0,05 mole) de $PhCOOCH_2Ph$ et de 15 g (0,1 mole) de $ClSiEt_3$ est agité à la température ambiante, au moyen d'un agitateur magnétique et en présence de catalyseur Ni/SiH, préparé à partir de 1 g de $NiCl_2$. Nous suivons, en infrarouge, l'affaiblissement puis la disparition de la bande d'absorption $\nu C=O$ à 1 725 cm^{-1} de $PhCOOCH_2Ph$ de même que l'apparition et l'importance croissante de la bande $\nu C=O$ à 1 700 cm^{-1} de $PhCOOSiEt_3$. Après 30 h d'agitation, ces deux bandes C=O sont identiques, en intensité, à celles d'un mélange équimoléculaire de $PhCOOCH_2Ph$ et de $PhCOOSiEt_3$. D'autre part, sur le spectre R.M.N., nous identifions $PhCH_2Cl$ par son signal δCH_2 à $4,45.10^{-6}$. Nous distillons ensuite, sous 1 mmHg afin d'extraire $ClSiEt_3$ encore présent sans trop chauffer la solution :

1 - une première fraction (Eb_1 = jusqu'à 70°, m = 16,3 g) formée principalement de $ClSiEt_3$ et d'un peu de $PhCH_2Cl$; ce dernier est isolé par une seconde distillation (Eb_{25} : 70-72° ; m = 1 g ; n_D^{20} = 1,5354).

2 - une seconde fraction (Eb_1 = 95-98° ; m = 4,9 g ; n_D^{20} = 1,4930) que nous identifions, par son spectre infrarouge, à l'ester silicié $PhCOOSiEt_3$ (Rdt = 42 %).

3 - le benzoate de benzyle $PhCOOCH_2Ph$ n'ayant pas réagi (Eb_1 = 135-37° ; m = 3 g).

4 - 2,5 g de résidus solides contenant le catalyseur sont récupérés. La faible quantité de $PhCH_2Cl$ obtenue et la formation de résidus solides sont, semble-t'il, dûs à la réaction de polycondensation de $PhCH_2Cl$ au contact du catalyseur Ni/SiH (p. 95).

Dans un second essai effectué à partir des mêmes quantités de produits de départ, nous avons chauffé le mélange, avec agitation magnétique, à la température de 125° durant 2 h. Nous avons recueilli

en fin de réaction 5 g de résidus ; la phase liquide (m = 17,8 g) s'est révélée être constituée, d'après la C.P.V., uniquement de $ClSiEt_3$ (40 %) et d'ester silicié $PhCOOSiEt_3$ (60 %).

3° - Action de $PhCH_2Cl$ sur $HSiEt_3$

Nous ajoutons, à la température ambiante, 12,5 g de $PhCH_2Cl$ (0,1 mole) à 32,2 g de $HSiEt_3$ (0,2 mole) en présence de catalyseur Ni/SiH préparé à partir de 1 g de $NiCl_2$. Le mélange s'échauffe rapidement jusqu'à ébullition de la solution. La réaction est terminée après 15 minutes et un dégagement d'HCl est observé à l'ouverture du ballon. 7,3 g de résidus solides sont obtenus et la distillation du mélange donne :

1 - une première fraction (Eb_{760} = 107-125° ; m = 15,5 g) dont la chromatographie a permis d'établir la composition : triéthylsilane excédentaire 55 %, toluène $PhCH_3$ 31 % ; triéthylchlorosilane $ClSiEt_3$, 14 %.

2 - une seconde fraction constituée de $ClSiEt_3$ pur (Eb_{760} = 145-50° ; m = 7,8 g ; n_D^{20} = 1,4314).

CHAPITRE III

REACTION DE CHLORURES DE MONOACIDES ALIPHATIQUES SUR LES TRIALCOYLSILANES

I - DONNEES EXPERIMENTALES

A - REACTIONS EFFECTUEES EN PRESENCE DE $ZnCl_2$

D'une façon générale, les chlorures de monoacides aliphatiques, RCOCl, réagissent sur les trialcoylsilanes, $HSiR_3$, en présence de $ZnCl_2$, d'une façon assez semblable, dans une première étape, à celle des chlorures d'acides aromatiques. Cependant, les réactions secondaires qui peuvent ensuite intervenir en fonction de la durée de la réaction ou de la température du milieu réactionnel sont différentes de celles que nous avions observées dans le cas des chlorures d'acides aromatiques.

1° - Premier mode opératoire

Si nous laissons reposer 14 heures, sans aucune agitation, un mélange de chlorure d'acide aliphatique RCOCl (0,1 mole) et de triéthylsilane $HSiEt_3$ (0,2 mole) en présence de 1 g de chlorure de zinc, nous obtenons, par distillation, après décantation du catalyseur, le chlorosilane $ClSiEt_3$ attendu, à peu près quantitativement, et un ester $RCOOCH_2R$ avec un rendement d'environ 80 %. Nous identifions aussi, à côté de ces deux composés, de faibles quantités d'ester silicié $RCOOSiEt_3$, de siloxane Et_6Si_2O, de chlorure d'alcoyle RCl et d'éther RCH_2OCH_2R.

$$\underline{1}\quad RCOCl + HSiEt_3 \xrightarrow[14\ h]{ZnCl_2} \begin{cases} ClSiEt_3 + RCOOCH_2R \\ 95\ \% \qquad 80\ \% \\ + \text{ traces } (RCOOSiEt_3 + Et_6Si_2O \\ + RCH_2OCH_2R + RCl) \end{cases}$$

avec R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7

2° - Deuxième mode opératoire

A partir du même mélange initial que précédemment, mais cette fois, en agitant vigoureusement le mélange réactionnel à la température ambiante, durant 86 h, nous avons obtenu à côté du chlorosilane $ClSiR_3$ (95 %), le dérivé alcoxysilicié RCH_2OSiEt_3 (8 à 10 %), le siloxane Et_6Si_2O (40 %), l'éther oxyde RCH_2OCH_2R (25 à 30 %), et des traces d'ester silicié $RCOOSiEt_3$.

$$\underline{2}\quad RCOCl + HSiEt_3 \xrightarrow[\substack{\text{agitation} \\ 86\ h}]{ZnCl_2} \begin{cases} ClSiEt_3\ (95\ \%) + RCH_2OCH_2R\ (25\text{-}30\ \%) \\ + RCH_2OSiEt_3\ (8\text{-}10\ \%) + Et_6Si_2O\ (40\ \%) \\ + (\text{traces } RCOOSiEt_3) \end{cases}$$

R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7

3° - Troisième mode opératoire

Nous avons cette fois ajouté, au goutte à goutte, le chlorure d'acide dans le triéthylsilane porté initialement au reflux en présence de $ZnCl_2$. Après 6 h de réaction, nous avons obtenu les mêmes dérivés que dans le deuxième mode opératoire mais avec des rendements sensiblement différents.

$$3\ \ RCOCl + HSiEt_3 \xrightarrow[\text{reflux}\ 6\ h]{ZnCl_2} \begin{cases} ClSiEt_3\ (95\ \%) + RCH_2OCH_2R\ (8\ à\ 10\ \%) \\ + RCH_2OSiEt_3\ (30\ à\ 40\ \%) + Et_6Si_2O\ (30\ à\ 40\ \%) \\ + \text{traces de } RCOOSiEt_3) \end{cases}$$

$R = CH_3,\ C_2H_5,\ C_3H_7$

Nous avons porté dans le tableau XVII, les rendements en dérivés obtenus suivant ces trois modes opératoires. Les rendements sont donnés par référence à l'atome d'oxygène du chlorure d'acide de départ. Notons aussi que le dérivé halogéné $ClSiEt_3$ a toujours été obtenu à peu près quantitativement.

TABLEAU XVII

RCOCl	t°	durée	$RCOOCH_2R$	RCH_2OCH_2R	RCH_2OSiEt_3	Et_6Si_2O	$RCOOSiEt_3$
CH_3COCl	25°	14 h	81 %	traces	0	traces	traces
C_2H_5COCl	25°	14 h	80 %	traces	0	traces	traces
C_3H_7COCl	25°	14 h	79 %	traces	0	traces	traces
CH_3COCl	25°	86 h	0	28 %	10 %	40 %	traces
C_2H_5COCl	25°	90 h	0	26 %	10 %	43 %	traces
C_3H_7COCl	25°	110 h	0	30 %	8 %	45 %	traces
CH_3COCl	130°	6 h	0	traces	31 %	40 %	0
C_2H_5COCl	130°	6 h	0	8 %	30 %	40 %	0
C_3H_7COCl	130°	6 h	0	10 %	40 %	30 %	0

4° - Conclusion

Nous noterons que ces résultats, obtenus à partir des chlorures d'acides aliphatiques avec catalyse par du chlorure de zinc, diffèrent de ceux que nous avions obtenus à partir des chlorures d'acides aromatiques, (p. 19), particulièrement dans les

deux derniers cas où les réactions secondaires ont pu s'effectuer complètement.

Nous verrons dans l'étude du mécanisme réactionnel que ces différences peuvent s'expliquer, essentiellement, par l'intervention d'une nouvelle évolution à partir de l'ester $RCOOCH_2R$, évolution que nous n'avions pas observée à partir du dérivé correspondant $PhCOOCH_2Ph$ dans le cas de PhCOCl (voir p. 41, 51).

B - REACTIONS EFFECTUEES EN PRESENCE DE CATALYSEUR Ni/SiH

1° - Premier mode opératoire

En présence du catalyseur Ni/SiH, nous avons observé que la réaction, réalisée à partir d'un chlorure d'acide aliphatique RCOCl (0,1 mole) et du triéthylsilane (0,2 mole) était extrêmement lente et ne se faisait que difficilement à la température ambiante, sauf dans le cas du chlorure d'acétyle.

Nous avons alors chauffé, faiblement, le milieu réactionnel afin de favoriser la réaction et nous avons obtenu, après 2 à 3 h principalement de l'ester $RCOOCH_2R$ et du triéthylchlorosilane $ClSiR_3$. De très faibles quantités d'ester silicié $RCOOSiEt_3$, de siloxane Et_6Si_2O et de dérivé alcoxysilicié RCH_2OSiEt_3 ont été aussi identifiées par chromatographie en phase vapeur.

$$\underline{4} \quad RCOCl + HSiEt_3 \xrightarrow[40\text{-}60°\ 3\ h]{Ni/SiH} \begin{cases} ClSiEt_3 + RCOOCH_2R \\ 95\ \% \qquad 80\ \% \\ + \text{ traces } (RCOOSiEt_3,\ RCH_2OSiEt_3,\ Et_6Si_2O) \end{cases}$$

$R = CH_3,\ C_2H_5,\ C_3H_7$

2° - Deuxième mode opératoire

Quand le chlorure d'acide (0,1 mole) est ajouté, goutte à goutte, au triéthylsilane (0,2 mole), chauffé au reflux, en présence de Ni/SiH, nous constatons, après environ 14 h, la formation, à côté de $ClSiR_3$, d'ester silicié $RCOOSiEt_3$, de dérivé alcoxysilicié RCH_2OSiEt_3 et d'un peu de siloxane Et_6Si_2O.

Au cours de cette réaction, nous observons aussi un dégagement gazeux (environ 1 200 cm^3 pour 0,15 mole de RCOCl) dont l'analyse a montré qu'il s'agissait d'un mélange d'hydrocarbures saturés et insaturés, d'hydrogène et d'oxyde de carbone, dont les proportions sont variables suivant le chlorure d'acide de départ.

$$2\ RCOCl + HSiEt_3 \xrightarrow[\text{reflux}\ 14\ h]{Ni/SiH} \begin{cases} ClSiEt_3 + RCOOSiEt_3 \\ + RCH_2OSiEt_3 + Et_6Si_2O \\ + \text{gaz (c. saturés, insaturés ; } H_2 \text{ ; CO)} \end{cases}$$

$R = CH_3,\ C_2H_5,\ n.C_3H_7,\ iC_3H_7$

Nous avons porté dans le tableau XVIII les rendements en dérivés obtenus suivant ces deux modes opératoires ; ils sont établis par rapport à l'atome d'oxygène. Nous noterons d'autre part, que le triéthylchlorosilane $ClSiEt_3$ a toujours été obtenu quantitativement.

TABLEAU XVIII

RCOCl	t° B.H.	durée	$RCOOCH_2R$	$RCOOSiEt_3$	RCH_2OSiEt_3	Et_6Si_2O
CH_3COCl	40°	1 h	87 %	traces	traces	traces
C_2H_5COCl	50°	2 h	80 %	traces	traces	traces
C_3H_7COCl	50°	3 h	80 %	traces	traces	traces
CH_3COCl	140°	14 h	0	44 %	30 %	8 %
C_2H_5COCl	140°	14 h	0	43 %	30 %	7 %
C_3H_7COCl	140°	14 h	0	32 %	38 %	7 %
iPrCOCl	140°	14 h	0	62 %	22 %	6 %

Les différents gaz dont nous avons, en général, observé la formation, sont dans le cas où la réaction est effectuée au reflux, pour un chlorure d'acide aliphatique $C_nH_{2n+1}COCl$:

CO, H_2

C_nH_{2n+2} , C_nH_{2n} , $C_{n-1}H_{2n}$, $C_{n-1}H_{2n-2}$, $C_{n-2}H_{2n-2}$

$C_{n+1}H_{2n+4}$, $C_{n+1}H_{2n+2}$

avec n = 1 à 3.

3° - Conclusions

Les résultats que nous avons obtenus à température modérée sont à peu près identiques à ceux que nous avions obtenus en présence de $ZnCl_2$, à la température ambiante et après 14 h de réaction.

Par contre, au reflux du mélange réactionnel, nous n'avons pas observé ici, contrairement à ce que nous avions obtenu en présence de $ZnCl_2$ dans des conditions comparables, la formation d'un éther oxyde RCH_2OCH_2R. D'autre part nous noterons également ici, d'une part la formation,en quantité notable,d'ester silicié $RCOOSiEt_3$ et d'autre part, le faible rendement en siloxane Et_6Si_2O.

Signalons enfin qu'en présence de catalyseur Ni/Et_2S, nous n'avons pas observé la formation d'un dérivé de duplication ni d'autres modifications importantes dans les résultats de la réaction.

II - DISCUSSION

Les résultats expérimentaux que nous avons obtenus à partir des chlorures d'acide aliphatiques diffèrent de ceux obtenus avec les chlorures d'acides aromatiques, surtout lorsque les conditions expérimentales permettent l'intervention complète des réactions secondaires.

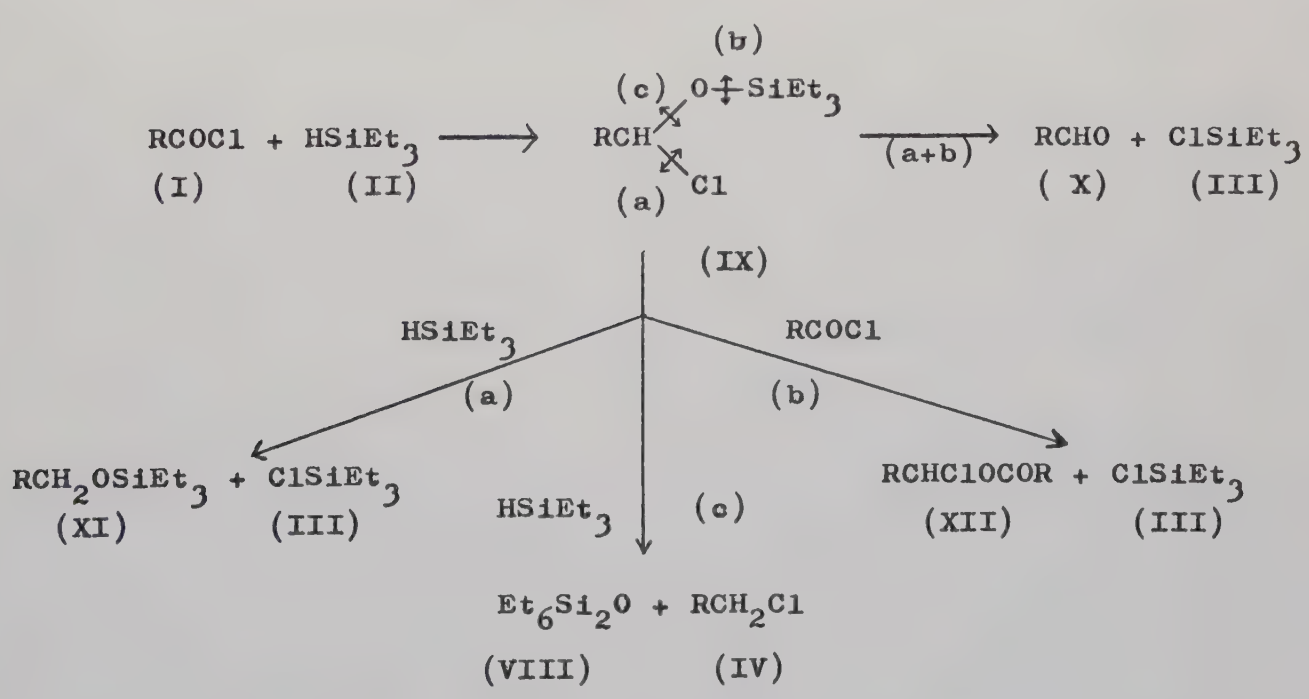
Nous allons reprendre les mécanismes déjà envisagés pour PhCOCl et voir comment interpréter l'apparition des nouveaux résultats observés. Nous envisagerons brièvement les deux types d'évolution (A) et (S) et plus particulièrement les réactions nouvelles qui apparaissent.

A - EVOLUTION (A) DEBUTANT PAR UNE REACTION D'ADDITION

Nous avons schématisé dans le tableau XIX , les différentes évolutions pouvant intervenir, à partir du dérivés d'addition (IX) $RCHClOSiEt_3$:

TABLEAU XIX

Evolution (A)



Dans le cas des scissions du dérivé (IX) en (a) par $HSiEt_3$ et en (b) par RCOCl, nous verrons plus loin, lors de l'étude de l'évolution (S), que les composés (XI) et (XII) formés, permettent d'aboutir, comme leurs homologues aromatiques, à la formation d'un ester $RCOOCH_2R$ (V).

En ce qui concerne la scission en (c) du dérivé (IX) par $HSiEt_3$, le siloxane et l'halogénure d'alcoyle formés devraient réagir différemment suivant le catalyseur utilisé :

1° - Catalyse par $ZnCl_2$

En présence de ce catalyseur, nous pouvons avoir selon (21) :

$$\underline{6} \quad Et_6Si_2O + RCOCl \xrightarrow{ZnCl_2} ClSiEt_3 + RCOOSiEt_3$$

Toutefois, en présence de $ZnCl_2$, nous n'obtenons, à partir de RCOCl et de $HSiEt_3$, que très peu d'ester silicié $RCOOSiEt_3$; cette scission (c) n'est donc pas compatible avec les résultats expérimentaux.

En résumé, dans le cas où le mécanisme (A) intervient, seules les scissions (a) par $HSiR_3$ et (b) par RCOCl semblent pouvoir se faire, ceci dans la mesure où le dérivé d'addition (IX) ne donnerait pas rapidement une élimination (a + b) ; cette dernière évolution conduisant à l'aldéhyde RCHO, demeure la plus vraisemblable et nous ramènerait au stade de l'évolution (S).

2° - Catalyse par Ni/SiH

Les siloxanes ne réagissent pas, en présence de ce catalyseur, sur les halogénures d'acides, ce qui pourrait expliquer la formation de quantités notables d'Et_6Si_2O que nous avons observées avec ce catalyseur.

D'autre part, les halogénures d'alcoyles sont actifs vis-à-vis des trialcoylsilanes. Signalons, à ce propos, que NAGAI et ses collaborateurs (59),ont réalisé des réductions de polychloroalcanes, tels que CCl_4 et $CHCl_3$ par des hydrures triorganosiliciés $HSiR_3$, en présence de péroxyde de benzoyle. Nous avons nous-mêmes

montré (60) que ces réactions se faisaient aussi, facilement, par irradiation ultraviolette :

$$\underline{7} \quad CCl_4 + HSiR_3 \xrightarrow{UV} CH_2Cl_2 + ClSiR_3$$

En présence de catalyseur Ni/SiH, CCl_4 et $CHCl_3$ réagissent aussi très facilement sur les trialcoylsilanes $HSiR_3$ et la réduction est cette fois totale (60) :

$$\underline{8} \quad CCl_4 + HSiR_3 \xrightarrow[\text{reflux}]{Ni/SiH} CH_4 + ClSiR_3 \quad (R = Et, nPr, nBu)$$

Cependant dans le cas des dérivés monochlorés RX, les rendements sont plus faibles ; ainsi, dans le cas du chlorure de n-propyle :

$$\underline{9} \quad C_3H_7Cl + HSiEt_3 \xrightarrow[\text{reflux}]{Ni/SiH} ClSiEt_3 + C_3H_8 \quad (Rdt = 14\ \%)$$

En résumé la scission (c) peut expliquer, dans le cas du catalyseur Ni/SiH, d'une part la présence de siloxane et d'autre part l'absence d'halogénure d'alcoyle. Elle ne permet cependant pas d'expliquer la formation de tous les dérivés obtenus à partir de RCOCl et de $HSiEt_3$; elle ne pourrait donc intervenir que parallèlement aux autres évolutions (scission a ou b).

Toutefois, même dans l'hypothèse d'une intervention jumelée de la scission (c) et de l'une des deux autres scissions (a) ou (b), le mécanisme (A) ne permettrait pas de rendre compte, comme dans le cas d'ailleurs de PhCOCl (p. 97), de la formation d'oxyde de carbone dans les produits de la réaction de RCOCl sur $HSiEt_3$ en présence de Ni/SiH.

Finalement, avec les deux types de catalyseurs, $ZnCl_2$ et Ni/SiH, nous sommes ramenés au type d'évolution (S) qui reste, comme nous allons le voir, le plus vraisemblable.

B - EVOLUTION (S) DEBUTANT PAR UNE REACTION DE SCISSION

Contrairement au cas des chlorures d'acides aromatiques, nous ne connaissons pas de réduction de chlorures d'acides aliphatiques en aldéhydes sous l'influence de trialcoylsilanes*.

Par ailleurs, des transformations de chlorures d'acides aliphatiques RCOCl en aldéhydes RCHO sous l'action d'hydrures stanniques ont déjà été réalisées par différents auteurs (7, 9). L'intervention d'une telle évolution n'est pas exclue dans nos réactions. Envisageons donc, successivement avec les deux types de catalyseurs utilisés, $ZnCl_2$ et Ni/SiH, les possibilité de formation d'un aldéhyde transitoire et les diverses réactions secondaires qui peuvent en découler.

1° - Catalyse par $ZnCl_2$

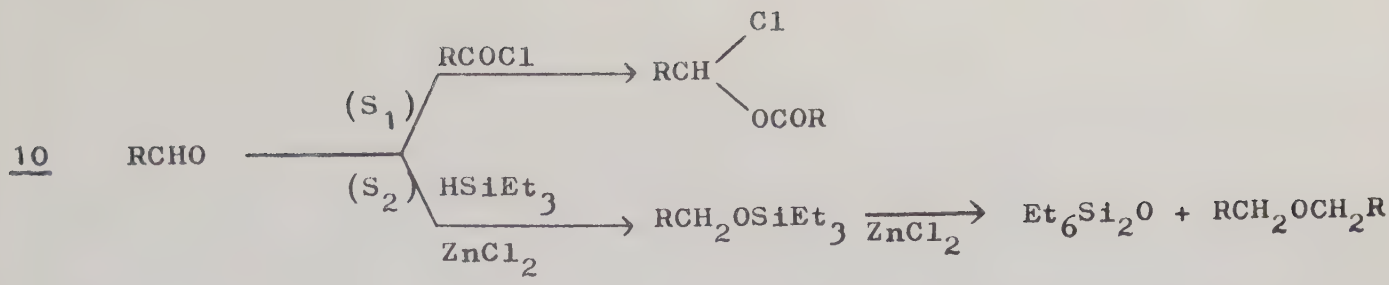
Avec ce catalyseur, l'aldéhyde RCHO peut se former, suivant ce que nous avons vu dans le cas de PhCOCl (p. 28), par suite de la formation d'un complexe intermédiaire favorisant la réaction de substitution :

$$RCOCl \xrightarrow{ZnCl_2} \overset{\oplus}{RCO}, \overset{\ominus}{ZnCl_3} \xrightarrow{\overset{\delta-\ \delta+}{H\text{-}SiEt_3}} RCHO + ClSiEt_3$$

L'aldéhyde pourrait ensuite réagir sur les dérivés de départ, $HSiEt_3$ et RCOCl. LAPKIN et ses collaborateurs ont montré (25) qu'en présence de catalyseur $ZnCl_2$, RCHO réagissait très vivement sur $HSiEt_3$ pour conduire, par l'intermédiaire du dérivé d'addition RCH_2OSiEt_3, (26), à la formation de siloxane et d'éther (réaction 11). Quant à la réaction qui intervient entre RCHO et RCOCl, elle se fait très facilement, même en absence de catalyseur (35, 38, 42) et conduit à la formation de l'ester α-chloré RCHClOCOR (réaction 10).

* *A l'heure où ce travail est mis sous presse J.D. CITRON (102) publiait une communication relative à la réduction de RCOCl par $HSiEt_3$ en présence de charbon palladié (voir p 73).*

Les essais que nous avons effectués à partir de RCOCl et de $HSiEt_3$, en présence d'H.M.P.T. se sont tous avérés négatifs, contrairement à ce qui avait été observé dans le cas des chlorures d'acides aromatiques.



Dans le cas de l'évolution (S_1), l'ester α-chloré peut réagir ensuite sur $HSiEt_3$, suivant la réaction 12, ainsi que nous l'avons vérifié dans le cas du butyrate d'α-chlorobutyle (p.151). La réaction se fait facilement, même à la température ambiante et en absence de catalyseur ; elle est terminée après 20 minutes environ.

$$12 \qquad R\text{-}CH(Cl)(OCOR) + HSiEt_3 \longrightarrow ClSiEt_3 + RCOOCH_2R$$

Nous avons d'ailleurs achevé de vérifier que cette évolution (S_1) conduisant, même en absence de catalyseur, à $RCOOCH_2R$ et à $ClSiR_3$, pouvait effectivement se réaliser, en laissant évoluer à la température ambiante un mélange de triéthylsilane, de butanal et de chlorure de butyryle ; les résultats que nous avons obtenus (voir p. 152) permettent de schématiser cette réaction de la façon suivante :

$$13 \qquad C_3H_7COCl + C_3H_7CHO + HSiEt_3 \xrightarrow{25°} ClSiEt_3 + C_3H_7COOC_4H_9$$

Dans le cas de l'évolution (S_2), l'alcoxysilane RCH_2OSiEt_3, formé dans un stade intermédiaire de la réaction 11, pourrait réagir, avant de se dégrader, sur le chlorure d'acide RCOCl de départ. Nous avons, en effet, vérifié, dans le cas du chlorure d'acétyle et du triéthyléthoxysilane, qu'il pouvait bien en être ainsi (voir p. 152) ; la réaction est très vive et se fait en quelques minutes suivant le schéma :

$$14 \qquad RCH_2OSiEt_3 + RCOCl \xrightarrow[5\ min.]{ZnCl_2} ClSiEt_3 + RCOOCH_2R$$

Finalement, les deux évolutions (S_1 et S_2) prenant naissance à partir de RCHO peuvent rendre compte, semble-t'il, toutes les deux, de la formation de l'ester $RCOOCH_2R$ dans la réaction 1 effectuée à 25°, durant 14 h à partir de RCOCl, $HSiR_3$ et $ZnCl_2$.

Lorsque cette réaction est prolongée (cas de la réaction 2) ou lorsque le mélange est chauffé (réaction 3), les résultats que l'on observe alors, s'expliquent par l'intervention d'une réaction secondaire prenant naissance à partir de l'ester $RCOOCH_2R$.

MM. E.FRAINNET et M. PAUL ont, en effet, montré (46) qu'une réaction intervenait entre les esters $RCOOCH_2R$ et les trialcoylsilanes $HSiR_3$ lorsqu'ils étaient chauffés, ensemble, au reflux, durant 22 heures, en présence de $ZnCl_2$:

$$\underline{15} \quad RCOOCH_2R + HSiEt_3 \xrightarrow[\text{reflux}\ 22\ h]{ZnCl_2} RCH_2OSiEt_3 + Et_6Si_2O + RCH_2OCH_2R$$

Nous avons vérifié, dans le cas du propionate de n-propyle et du butyrate de n-butyle, que cette réaction se faisait également à la température ambiante et qu'elle conduisait à des résultats du même genre, après environ 80 à 90 heures.

Nous noterons que l'alcoxysilane formé à partir de $RCOOCH_2R$ pourrait réagir à nouveau sur RCOCl suivant la réaction 14 ; toutefois la différence entre les vitesses des réactions 14 et 15 explique qu'il puisse se former encore de l'alcosysilane RCH_2OSiEt_3, après la disparition du chlorure d'acide du milieu réactionnel.

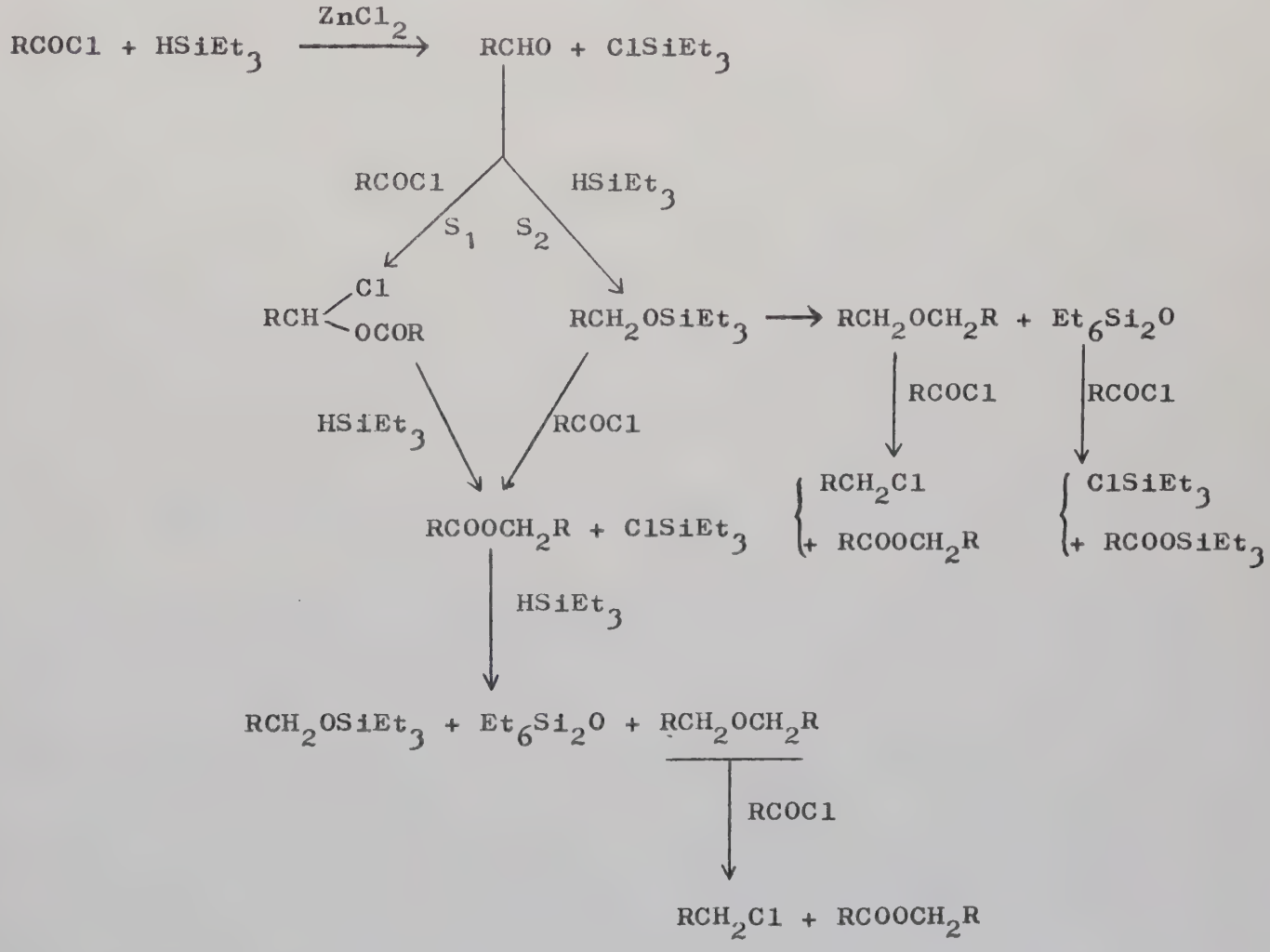
Nous signalerons également que l'éther RCH_2OCH_2R formé au cours des réactions 11 et 15 pourrait réagir (92) sur le chlorure d'acide de départ RCOCl suivant la réaction 16 et conduire ainsi à la formation du chlorure d'alcoyle qui a été obtenu à partir de RCOCl et de $HSiEt_3$.

$$\underline{16} \quad RCH_2OCH_2R + RCOCl \xrightarrow{ZnCl_2} RCH_2Cl + RCOOCH_2R$$

En résumé, l'évolution de type "S" permet d'expliquer, dans le cas du catalyseur $ZnCl_2$, la formation de tous les dérivés que nous avons obtenus, en présence de $ZnCl_2$, à partir de RCOCl et de $HSiR_3$, quelles que soient les conditions expérimentales de la réaction. Nous la retiendrons comme évolution probable de la réaction et nous l'avons schématisée dans le tableau (X X) suivant :

TABLEAU X X

Evolution (S) - Catalyse par $ZnCl_2$



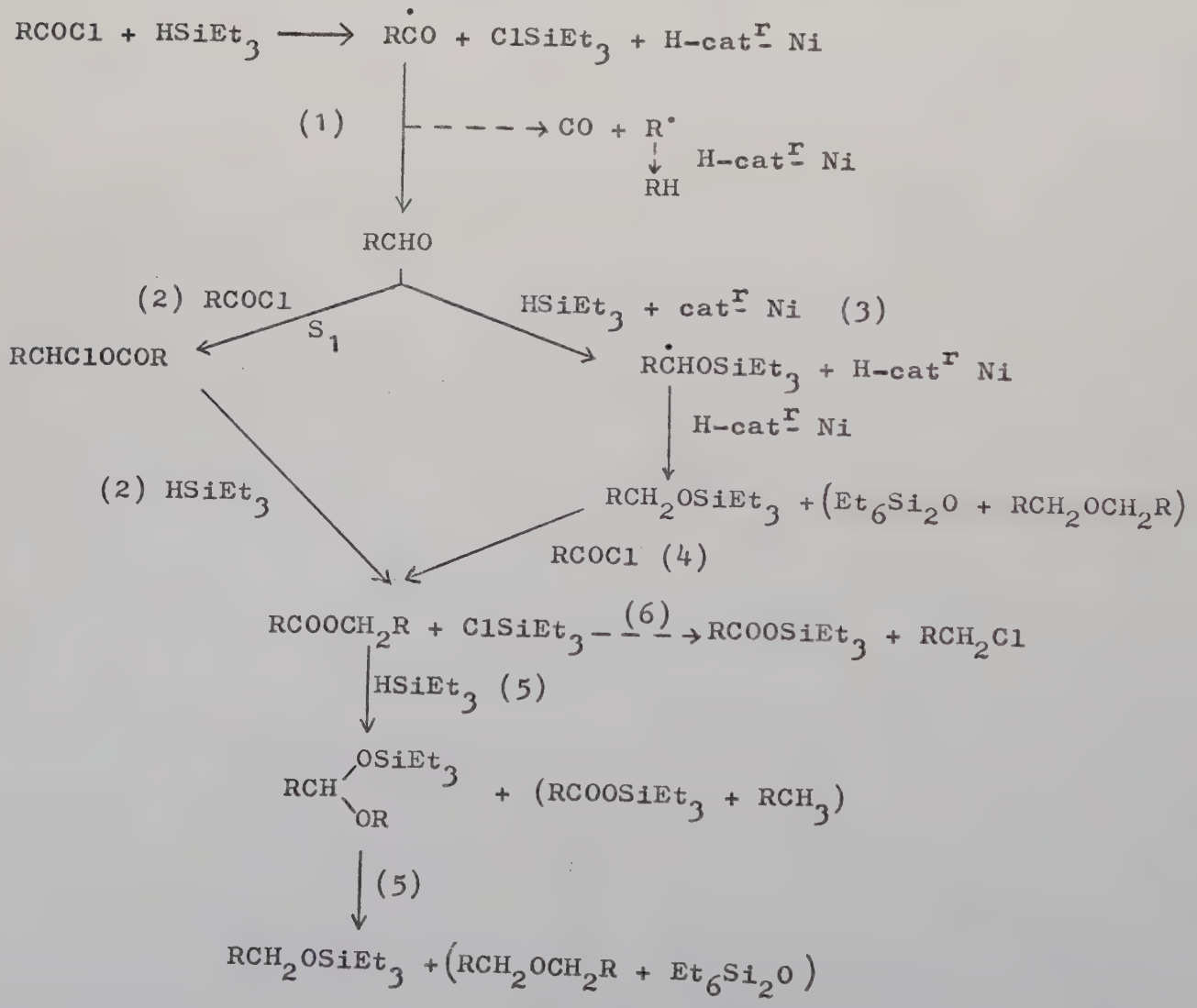
2° - Catalyseur Ni/SiH

En présence d'un tel catalyseur, nous avons opté, dans le cas de PhCOCl (p.99) pour l'intervention initiale, au niveau du catalyseur, d'une scission homolytique de la liaison C-Cl du chlorure d'acide, conduisant à un radical acyle.

Nous schématiserons dans le tableau XXI suivant les étapes successives pouvant intervenir à partir du radical acyle $\dot{R}CO$, et nous donnerons ensuite une brève explication concernant chacune d'entre elles.

TABLEAU XXI

Evolution S - catalyse par Ni/SiH



(1) La réaction étant effectuée en présence de Ni/SiH, le radical $R-\dot{C}O$ réagira, suivant ce que nous avons vu pour PhCOCl (p.99), sur l'hydrogène adsorbé pour donner RCHO. Quant à la décarbonylation du radical acyle $R\dot{C}O$, elle ne peut être que faible en raison du caractère instable du radical $R^{\cdot}$ auquel elle conduirait. Ceci est confirmé par le peu d'oxyde de carbone et d'hydrocarbures obtenus dans nos réactions en présence des catalyseurs Ni/SiH ou Ni/Et_2S (voir p.129).

(2) Nous avons vu (p.135) que la formation de RCHClOCOR ainsi que sa réaction avec $HSiEt_3$ se faisaient facilement à la température ambiante, même en absence de catalyseur.

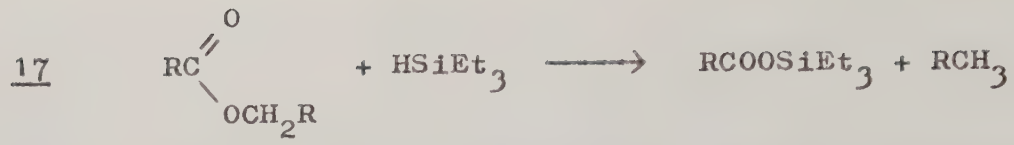
(3) La formation de RCH_2OSiEt_3 devrait se faire comme dans le cas de PhCOCl, au niveau du catalyseur et par l'intermédiaire du radical $R\dot{C}HOSiEt_3$. La formation d'alcoxysilane, en présence de Ni/SiH, à partir d'aldéhydes RCHO et de trialcoylsilanes, $HSiR_3$, a été observée par MM. E. FRAINNET et R. BOURHIS ; au reflux du mélange réactionnel, ils obtiennent principalement l'alcoxysilane et des produits de dégradation (17) :

$$\underline{16} \quad RCHO + HSiEt_3 \xrightarrow[\text{reflux}]{Ni/SiH} RCH_2OSiEt_3 + RCH_2OCH_2R + Et_6Si_2O$$

(4) Nous avons vérifié, dans le cas de MeCOCl et de Et_3SiOMe (p. 153), que cette réaction se faisait facilement à la température ambiante en présence de Ni/SiH.

(5) MM. E.FRAINNET et M. PAUL ont signalé (47) l'obtention, à partir de MeCOOEt, $HSiEt_3$ et Ni/SiH, d'un acétal mixte $MeCHOSiEt_3OEt$ qui constitue un dérivé intermédiaire dans la formation de l'alcoxysilane $EtOSiEt_3$, du siloxane Et_6Si_2O et de l'éther oxyde EtOEt.

Ils obtiennent également dans cette réaction un peu d'ester silicié $CH_3COOSiEt_3$, ce qui témoigne de l'intervention également de la scission :



17 $RC(=O)OCH_2R + HSiEt_3 \longrightarrow RCOOSiEt_3 + RCH_3$

Signalons aussi que ce type de scission devient prépondérant en présence de catalyseur Ni/Et_2S puisque ces auteurs annoncent la formation de $PrCOOSiEt_3$, à partir de PrCOOnBu, avec un rendement de 80 % (47) :

18 $PrCOOnBu + HSiEt_3 \xrightarrow[reflux]{Ni/Et_2S} PrCOOSiEt_3 + C_4H_{10}$ + butène + H_2

La formation dans nos réactions des hydrocarbures $C_{n+1}H_{2n+4}$ et $C_{n+1}H_{2n+2}$ pourrait, semble-t-il, provenir de réactions du type 17 et 18.

(6) Les esters aliphatiques $RCOOCH_2R$ réagissent avec $ClSiEt_3$ en présence de Ni/SiH, mais avec de faibles rendements, contrairement au benzoate de benzyle (p.93) ; après 15 h de chauffage au reflux, le rendement en ester silicié n'est que de 15 %.

En résumé, le type d'évolution (S), faisant intervenir une scission homolytique du chlorure d'acide de départ, rend compte de la formation, contrairement à l'évolution (A), de tous les produits obtenus à partir de RCOCl et de $HSiEt_3$ en présence de Ni/SiH. Nous l'avons retenu comme étant le mécanisme réactionnel le plus probable.

III - PARTIE EXPERIMENTALE

A - REACTIONS EFFECTUEES EN PRESENCE DE $ZnCl_2$

1° - Premier mode opératoire

a) Action du chlorure d'acétyle sur le triéthylsilane

Un mélange de 7,85 g (0,1 mole) de chlorure d'acétyle et 23,2 g (0,2 mole) de triéthylsilane est mis à réagir sous atmosphère d'argon en présence de 1 g de $ZnCl_2$ anhydre, à la température ambiante et sans aucune agitation. Nous notons au début une légère élévation de la température interne qui passe, durant quelques minutes seulement, de 25 à 30°. Après avoir laissé la solution reposer durant 14 heures, nous décantons le catalyseur et distillons :

1 - une première fraction (Eb_{760} = 30-103° ; m = 4,3 g) constuée, d'après l'analyse chromatographique en phase vapeur, principalement d'acétate d'éthyle, $CH_3CO_2C_2H_5$ (85 %), et d'un peu d'éther, $C_2H_5OC_2H_5$ (15 %). Une seconde distillation donne après élimination des têtes, l'acétate d'éthyle pur, qui est identifié par son spectre infrarouge et ses constantes physiques, (Eb_{760} = 76-77° ; m = 3,5 g ; n_D^{20} = 1,3710 ; d_4^{20} = 0,899 ; Rdt = 81 %).

2 - une deuxième fraction (m = 10,3 g) constituée par de l'hydrogénosilane en excès.

3 - une troisième par du triéthylchlorosilane, $ClSiEt_3$ (Eb_{760} = 145-7° ; m = 13,8 g ; n_D^{20} = 1,4317).

4 - une dernière fraction (Eb_{25} = 65-120° ; m = 1 g) identifiée par son spectre infrarouge et par chromatographie en phase vapeur, à un mélange de siloxane Et_6Si_2O (60 %) et d'acétate de triéthylsilyle $CH_3CO_2SiEt_3$ (40 %).

b) Action du chlorure de propionyle sur le triéthylsilane

A partir de 9,2 g (0,1 mole) de CH_3-CH_2-COCl, de 23,2 g (0,2 mole) de triéthylsilane et de 1 g de chlorure de zinc, nous obtenons par distillation, après 14 h de réaction :

1 - une première fraction constituée d'après la C.P.V. de triéthylsilane excédentaire et de faibles traces d'éther propylique $C_3H_7OC_3H_7$.

2 - du propionate de n-propyle $C_2H_5COOC_3H_7$ (Eb_{760} = 122-3° ; m = 4,5 g ; n^{20}_D = 1,3935 ; Rdt = 80 %).

3 - du triéthylchlorosilane $ClSiEt_3$ (Eb_{760} = 146-8° ; m = 12,8 g ; n^{20}_D = 1,4320).

4 - quelques résidus (m = 0,8 g) constitués de $ClSiEt_3$, de siloxane Et_6Si_2O et d'ester silicié $C_2H_5COOSiEt_3$.

c) Action du chlorure de butyryle sur le triéthylsilane

Dans les mêmes conditions opératoires que précédemment, nous mettons à réagir, toujours sous atmosphère d'argon, 10,6 g (0,1 mole) de $CH_3-(CH_2)_2-COCl$ avec 23,2 g (0,2 mole) de triéthylsilane en présence de 1 g de chlorure de zinc. Après 14 h de réaction, nous recueillons par distillation :

1 - le triéthylsilane (m = 10,5 g) en excès.

2 - un mélange de triéthylchlorosilane et d'oxyde de butyle (Eb_{760} = 140-48° ; m = 13,8 g) difficilement séparables même en chromatographie en phase vapeur (dosage approximatif : $ClSiEt_3$: 92 %, $C_4H_9OC_4H_9$: 8 %).

3 - un dérivé identifié par son spectre infrarouge au butyrate de n-butyle $C_3H_7COOC_4H_9$ (Eb_{760} = 165-67° ; m = 5,8 g ; n^{20}_D = 1,4050 ; Rdt = 79 %).

4 - une dernière fraction (Eb_{25} = 75-125° ; m = 1 g) constituée de siloxane Et_5Si_2O souillé de butyrate de triéthylsilyle $C_3H_7CO_2SiEt_3$.

2° - Deuxième mode opératoire

Les réactions sont effectuées à partir des mêmes quantités de produits que dans le premier mode opératoire, mais en agitant vigoureusement le mélange réactionnel à la température ambiante, durant 86 à 110 h suivant le chlorure d'acide employé. Ce temps est déterminé par la disparition en chromatographie en phase vapeur du pic correspondant à l'ester $RCOOCH_2R$.

a) Action du chlorure d'acétyle sur le triéthylsilane

Après 86 h de réaction, nous recueillons par distillation de la solution, dans un ballon refroidi par un mélange glace-sel :

1 - une première fraction (Eb_{760} = 35-37° ; m = 2 g) constituée d'éther, $C_2H_5OC_2H_5$ (Rdt : 28 %).

2 - un mélange (Eb_{760} = 143-75° ; m = 17,5 g) composé, d'après les données de la chromatographie en phase vapeur, par du triéthylchlorosilane $ClSiEt_3$ (83 %), du triéthyléthoxysilane Et_3SiOEt (7 %) et de l'acétate de triéthylsilyle $CH_3COOSiEt_3$ (10 %).

3 - de l'hexaéthyldisiloxane (Eb_{25} = 119-21° ; m = 9,5 g ; n_D^{20} = 1,4340 ; Rdt : 40 %) identifié, également, par son spectre infrarouge.

b) Action du chlorure de propionyle sur le triéthylsilane

A partir de 9,2 g (0,1 mole) de C_2H_5COCl, de 23,2 g de $HSiEt_3$ et de 1 g de $ZnCl_2$, nous recueillons, après 90 h de réaction, par distillation de la solution :

1 - de l'oxyde de propyle $C_3H_7OC_3H_7$ (Eb_{760} = 90-92° ; m = 2 g ; n_D^{20} = 1,3800 ; d_4^{20} = 0,7358 ; Rdt = 26 %) identifié par son spectre infrarouge.

2 - du triéthylchlorosilane (Eb_{760} = 144-46° ; m = 13,5 g ; n^{20}_D = 1,4314).

3 - une fraction complexe (Eb_{25} = 66-117° ; m = 2,5 g) composée, d'après les résultats de C.P.V., par du triéthylpropoxysilane $C_3H_7OSiEt_3$ (72 %), du propionate de triéthylsilyle $C_2H_5CO_2SiEt_3$ (18 %) et du siloxane Et_6Si_2O (10 %).

4 - une dernière fraction constituée uniquement d'hexaéthyldisiloxane (Eb_{25} = 118-120° ; m = 9,6 g ; n^{20}_D = 1,4342 ; Rdt = 43 %).

Une seconde distillation de la troisième fraction nous a permis d'obtenir le triéthylpropoxysilane $C_3H_7OSiEt_3$ (Eb_{25} = 72-74° ; n^{20}_D = 1,4182 ; Rdt = 10 %) identifié aussi au moyen de son spectre infrarouge, par comparaison avec le dérivé obtenu à partir de C_3H_7CHO et de $HSiEt_3$ (83).

c) action du chlorure de butyryle sur le triéthylsilane

Un mélange réactionnel constitué de 10,6 g (0,1 mole) de chlorure de butyryle, PrCOCl, de 23,2 g de triéthylsilane et de 1 g de chlorure de zinc est mis à réagir durant 110 heures.

Par distillation nous obtenons, après élimination des têtes constituées de triéthylsilane excédentaire :

1 - une fraction importante (Eb_{25} = 45-56° ; m = 17,7 g) identifiée, par chromatographie en phase vapeur, comme étant un mélange de triéthylchlorosilane $ClSiEt_3$ (78 %) et d'oxyde de butyle BuOBu (22 %).

2 - une fraction (Eb_{25} = 57-118°; m = 2,7 g) constituée d'un mélange de composés qu'il est impossible de séparer par distillation (siloxane Et_6Si_2O, triéthylbutoxysilane $BuOSiEt_3$ et traces de butyrate de triéthylsilyle $PrCOOSiEt_3$.

3 - de l'hexaéthyldisiloxane (Eb_{25} = 120-22° ; m = 10,7 g ; n^{20}_D = 1,4345 ; Rdt = 45 %).

3° - Troisième mode opératoire

Le chlorure d'acide (0,1 mole) est ajouté, goutte à goutte, à l'hydrogénosilane (0,1 mole) porté au reflux en présence de chlorure de zinc anhydre, toujours sous atmosphère d'argon.

a) Action du chlorure d'acétyle sur le triéthylsilane

Après 8 h de réactions, nous recueillons, par distillation :

1 - quelques gouttes à Eb_{760} = 35-38°, représentant de l'éther $C_2H_5OC_2H_5$ que nous avions identifié préalablement sur le chromatogramme du mélange final de la réaction.

2 - une fraction (Eb_{760} = 39-158° ; m = 18,5) qui correspond à un mélange de triéthylchlorosilane $ClSiEt_3$ (78 %) et de triéthyléthoxysilane $EtOSiEt_3$ (22 %) ; ce mélange, distillé une nouvelle fois, nous permet d'obtenir, à l'état pur, $ClSiEt_3$ (Eb_{760} = 144-6° ; m = 8 g ; n^{20}_D = 1,4320 et $C_2H_5OSiEt_3$ (Eb_{760} = 153-56° ; m = 1,5 g ; n^{20}_D = 1,4140 ; Rdt = 31 %).

3 - une fraction (Eb_{25} = 53-120° ; m = 2,1 g qui est un mélange complexe formé, d'après la C.P.V., des deux dérivés précédents ainsi que de siloxane Et_6Si_2O et d'acétate de triéthylsilyle $CH_3COOSiEt_3$ en très faibles quantités.

4 - du siloxane Et_6Si_2O (Eb_{25} = 120-3° ; m = 8 g ; n^{20}_D = 1,4342 ; Rdt = 40 %).

b) Action du chlorure de propionyle sur le triéthylsilane

La réaction dure 8 h et nous distillons ensuite :

1 - 1,5 g d'un mélange (Eb_{760} = jusqu'à 100°) constitué, en proportions voisines, par de l'oxyde de propyle PrOPr et du chlorure de propyle PrCl.

2 - du triéthylchlorosilane $ClSiEt_3$ (Eb_{760} = 146-48° ; m = 14,3 g ; n^{20}_D = 1,4316).

3 - du triéthylpropoxysilane $C_3H_7OSiEt_3$ (Eb_{25} = 70-72° ; m = 3,5 g ; n^{20}_D = 1,4180 ; d^{20}_4 = 0,814 ; Rdt : 30 %), identifié aussi par son spectre infrarouge.

4 - de l'hexaéthyldisiloxane (Eb_{25} = 122-4° ; m = 9 g ; n^{20}_D = 1,4341 ; Rdt = 40 %).

c) action du chlorure de butyryle sur le triéthylsilane

Le mélange réactionnel est distillé après 6 h de reflux ; nous recueillons :

1 - des têtes constituées de chlorure de butyle BuCl et d'hydrogénosilane $HSiEt_3$ excédentaire (Eb_{760} = jusqu'à 137° ; m = 0,9 g).

2 - une fraction importante (Eb_{760} = 138-152° ; m = 16,7 g) constituée d'après un dosage approximatif d'environ 10 % de BuOBu et 90 % de $ClSiEt_3$. (Difficulté de dosage car les deux pics n'ont pas été séparés nettement avec des colonnes de silicone 20 % à t = 130°).

3 - une troisième fraction (Eb_{25} = 52-115° ; m = 8 g) constituée de triéthylbutoxysilane $BuOSiEt_3$ souillé par un peu de chlorosilane $ClSiEt_3$ et de butyrate de triéthylsilyle $PrCOOSiEt_3$. Cette fraction, distillée une nouvelle fois, permet d'obtenir le dérivé alcoxysilicié pur $BuOSiEt_3$ (Rdt = 40 %) qui est identifié par son spectre infrarouge et ses constantes physiques (Eb_25 = 88-90° ; m = 6,7 g ; n^{20}_D = 1,4227 ; d^{20}_4 = 0,820).

Enfin, nous retrouvons en queue de distillation, du siloxane Et_6Si_2O (Eb_{25} = 120-3° ; m = 8 g ; n^{20}_D = 1,4342 ; Rdt = 30 %).

B - REACTIONS EFFECTUEES EN PRESENCE DE CATALYSEUR Ni/SiH

1° - Premier mode opératoire

a) Action du chlorure d'acétyle sur le triéthylsilane

11,9 g (0,15 mole) de chlorure d'acétyle sont ajoutés, goutte à goutte, à 40 g de triéthylsilane en présence de catalyseur Ni/SiH préparé à partir de 1 g de $NiCl_2$. On constate un léger échauffement de la solution (température interne 40°) et un dégagement gazeux de 200 cm^3. La réaction est terminée après 1 h ; on distille :

1 - une première fraction (Eb_{760} = 76-77° ; m = 5,7 g ; n_D^{20} = 1,3712 ; d_4^{20} = 0,9010) identifiée par son spectre infrarouge à de l'acétate d'éthyle (Rdt = 87 %).

2 - du triéthylsilane excédentaire (m = 22,2 g).

3 - du triéthylchlorosilane (Eb_{25} = 45-50° ; m = 22,6 g ; n_D^{20} = 1,4322 ; Rdt = 92 %).

4 - une fraction (Eb_{25} = 50-60° ; m = 2,6 g) constituée à parts égales, de triéthyléthoxysilane et d'acétate de triéthylsilane.

5 - un peu d'hexaéthyldisiloxane (Eb_{25} = 70-73° ; m = 1,1 g ; n_D^{20} = 1,4342).

b) Action du chlorure de propionyle sur le triéthylsilane

Le chlorure d'acide (m = 9,2 g, 0,1 mole) est versé, goutte à goutte, dans le triéthylsilane (m = 43 g, 0,35 mole) en présence de catalyseur Ni/SiH préparé à partir de 1 g de $NiCl_2$. Puis nous chauffons le mélange au bain d'huile (t° = 60°) durant 2 h. Nous recueillons ensuite par distillation après le triéthylsilane excédentaire (m = 28 g) :

1 - du propionate de n-propyle identifié par son spectre infrarouge et ses constantes physiques (Eb_{760} = 122-23° ; m = 4,6 g n_D^{20} = 1,3933; d_4^{20} = 0,880 ; Rdt = 80 %).

2 - du triéthylchlorosilane (Eb_{760} = 145-7° ; m = 13,6 g).

3 - une dernière fraction (m = 3,1 g) constituée de siloxane Et_6Si_2O souillé par un peu de propionate de triéthylsilyle $EtCOOSiEt_3$ et de triéthylpropoxysilane $PrOSiEt_3$.

c) Action du chlorure de butyryle sur le triéthylsilane

Après chauffage à 80° durant 3 heures d'un mélange de 16 g de chlorure de butyryle (0,15 mole) et 34 g de triéthylsilane (0,3 mole) en présence de catalyseur Ni/SiH, nous obtenons, à côté de l'excès d'hydrogénosilane (m = 17,5 g) :

1 - le triéthylchlorosilane attendu (Eb_{25} = 57-60° ; m = 22,3 g).

2 - 8,7 g d'un composé que nous avons identifié, par ses constantes et son spectre infrarouge, au butyrate de n-butyle $C_3H_7COOC_4H_9$ (Eb_{25} = 70-72° ; m = 7 g ; n^{20}_D = 1,4052 ; d^{20}_4 = 0,864 ; Rdt = 80 %). En fin de distillation, nous recueillons un peu de butyrate de triéthylsilyle $C_3H_7CO_2SiEt_3$ (m = 1 g) souillé par le dérivé précédent.

2° - Deuxième mode opératoire

Le chlorure d'acide est ajouté, au goutte à goutte, à l'hydrogénosilane porté au reflux, en présence de catalyseur Ni/SiH préparé à partir de 1 g de $NiCl_2$. Le mélange est ensuite chauffé au bain d'huile (t = 140°) durant 14 heures.

a) Action du chlorure d'acétyle sur le triéthylsilane

A partir de 11,9 g (0,15 mole) de chlorure d'acide et 40 g (0,35 mole) de triéthylsilane, nous obtenons après avoir éliminé l'hydrogénosilane en excès :

1 - 20,5 g de triéthylchlorosilane (n^{20}_D = 1,4314).

2 - une fraction (Eb_{25} = 50-56° ; m = 5,8 g) constituée de triéthyléthoxysilane $EtOSiEt_3$ souillé par un peu de chlorosilane

$ClSiEt_3$; une seconde distillation nous permet d'isoler le dérivé alcoxysilicié (Eb_{25} = 54-56° ; m = 3,3 g ; n_D^{20} = 1,4141 ; Rdt = 30 %).

3 - de l'ester silicié $CH_3CO_2SiEt_3$ (Eb_{25} = 72-74° ; m = 5,1 g ; n_D^{20} = 1,4292 ; Rdt = 44 %) et un peu de siloxane Et_6Si_2O (m = 2,7 g).

Au cours de cette réaction, nous avons recueilli 1 300 cm^3 de gaz dont l'analyse au moyen d'un appareil Herman Moritz a permis d'établir qu'ils contenaient : hydrocarbures saturés, 40 % ; insaturés, 10 % ; oxyde de carbone, 15 % ; hydrogène, 35 %). Par chromatographie en phase vapeur (colonne I et J Perkin-Elmer) nous avons identifié du méthane, de l'éthane, un peu d'éthylène et d'oxyde de carbone.

b) Action du chlorure de propionyle sur le triéthylsilane

Nous observons à partir d'un mélange de 14 g de C_2H_5COCl (0,16 mole) et de 40 g de triéthylsilane (0,35 mole), la formation de 1 400 cm^3 de gaz, dont la composition est la suivante : hydrocarbures saturés, 27 % ; hydrocarbures insaturés, 22 % ; oxyde de carbone, 15 % ; hydrogène 35 %. Par chromatographie en phase vapeur, on identifie de l'éthane, du propane, de l'éthylène, du propène et de l'oxyde de carbone.

La distillation de la phase liquide permet de recueillir :

1 - l'excès de triéthylsilane (m = 20 g).

2 - du triéthylchlorisilane (Eb_{25} = 45-50°, m = 19,8 g ; n_D^{20} = 1,4313).

3 - du triéthylpropoxysilane (Eb_{25} = 70-72° ; m = 4,6 g ; n_D^{20} = 1,4181 ; Rdt = 30 %).

4 - du propionate de triéthylsilyle (Eb_{25} = 85-87° ; m = 3,3 g ; n_D^{20} = 1,4222 ; Rdt = 43 %).

Les fractions intermédiaires sont constituées par des mélanges de ces différents composés ; de l'hexaéthyldisiloxane est identifié dans les résidus (m = 2,8 g).

Autre réaction

Le mélange C_2H_5COCl (0,1 mole) et $HSiEt_3$ (0,2 mole) a été mis à réagir, en présence de catalyseur Ni/SiH, durant 2 h à 60° (1er mode opératoire), puis chauffé à 140°. La disparition de l'ester $EtCO_2Pr$ formé dans la première étape est suivie par chromatographie en phase vapeur. Après 24 h de réaction, nous avons obtenu les mêmes composés que dans la réaction précédente avec des rendements semblables.

c) Action du chlorure de butyryle sur le triéthylsilane

Le mélange de 16 g (0,15 mole) de chlorure de butyryle et de 40 g (0,35 mole) de triéthylsilane conduit, dans les mêmes conditions que précédemment, à un dégagement gazeux de 1 200 cm^3 (hydrocarbures saturés : 23 %, insaturés : 26 %, oxyde de carbone : 22 % hydrogène 29 %). En chromatographie en phase vapeur, on trouve principalement du méthane et de l'éthane ainsi que des traces de propane, d'éthylène, de propène et d'oxyde de carbone.

Par distillation de la phase liquide, on obtient :

1 - le triéthylsilane excédentaire (m = 18,2 g).

2 - le triéthylchlorosilane attendu (Eb_{25} = 45-50° ; m = 20 g ; n_D^{20} = 1,4315).

3 - du triéthylbutoxysilane $BuOSiEt_3$ (Eb_{25} = 89-91° ; m = 6,3 g ; n_D^{20} = 1,4226 ; Rdt : 38 %).

4 - du butyrate de triéthylsilyle $PrCOOSiEt_3$ (Eb_{25} = 104-7°, m = 3 g ; Rdt : 32 %).

5 - du siloxane Et_6Si_2O dans les résidus de distillation (m = 2,6 g).

4° - Action du chlorure de méthyl-2 propionyle sur le triéthylsilane

On met à réagir 16 g (0,15 mole) du chlorure d'acide CH_3-CH(CH_3)COCl, avec 34,8 g (0,3 mole) de triéthylsilane en présence de catalyseur Ni/SiH. Nous recueillons 4 000 cm^3 de gaz dont 12 % d'hydrocarbures saturés, 25 % d'hydrocarbures insaturés, 24 % d'hydrogène et 8 % d'oxyde de carbone. La chromatographie en phase vapeur (colonne I, J et D Perkin-Elmer) nous a permis d'identifier le propène, des traces de propane, l'oxyde de carbone, l'isobutane et l'isobutène.

La distillation de la phase liquide conduit, après élimination du triéthylsilane excédentaire (m = 5 g) :

1 - à du triéthylchlorosilane (Eb_{760} = 147-50° ; m = 22 g).

2 - à un mélange (m = 16 g) qui est identifié en C.P.V. (méthyle-2-propionate de triéthylsilyle : 60 % et triéthylisopropoxysilane : 40 %).

3 - une dernière fraction (Eb_{25} = 118-22° ; m = 3,4 g) constituée de siloxane Et_6Si_2O souillé de l'ester silicié précédent.

C - REACTIONS SECONDAIRES

1 - Réaction du butyrate d'α-chlorobutyle sur le triéthylsilane

a) Préparation de $C_3H_7CHClOCOC_3H_7$

Nous ajoutons à 10,6 g de chlorure de butyryle C_3H_7COCl (0,1 mole), 7,4 g de butanal C_3H_7CHO (0,1 mole). La réaction a lieu en absence de catalyseur, et est exothermique ; dès le début, le mélange prend une coloration rouge ambre. La réaction est terminée après 5 h (disparition en infrarouge des bandes d'absorption - ν C=O à 1 800 cm^{-1} de C_3H_7COCl et à 1 730 cm^{-1} de C_3H_7CHO). L'ester α-chloré ainsi formé présente, en infrarouge, deux nouvelles bandes ν C=O à 1 710 et 1 760 cm^{-1} et en R.M.N. un triplet vers $6,5.10^{-6}$.

b) Réaction sur $HSiEt_3$

Nous avons additionné, en absence de catalyseur, 18 g de cet ester α-chloré (0,1 mole) à 15 g de triéthylsilane. La coloration rouge ambre disparaît progressivement. Après 20 minutes de réaction, nous obtenons, par distillation :

1 - le triéthylsilane excédentaire (m = 2,3 g).

2 - du triéthylchlorosilane $ClSiEt_3$ (Eb_{760} = 143-45° ; m = 13 g).

3 - du butyrate de n-butyle $C_3H_7COOC_4H_9$ (Eb_{25} = 70-72° ; m = 12,3 g ; n_D^{20} = 1,4053 ; Rdt = 85 %).

2° - Réaction effectuée à partir d'un mélange de C_3H_7CHO, C_3H_7COCl et $HSiEt_3$

Nous avons mélangé, à la température ambiante, dès le départ, 5,3 g de chlorure de butyryle (0,05 mole), 3,6 g de butanal (0,05 mole) et 8,7 g de triéthylsilane (0,075 mole). La réaction est effectuée en absence de catalyseur ; nous observons d'autre part, un léger dégagement de chaleur. Après avoir laissé reposer le mélange réactionnel durant 6 h, nous recueillons par distillation :

1 - le triéthylsilane excédentaire (m = 1,4 g).

2 - $ClSiEt_3$ (Eb_{25} = 55-60° ; m = 4,8 g).

3 - du butyrate de n-butyle $C_3H_7COOC_4H_9$ (Eb_{25} = 71-73°, m = 5,3 g ; n_D^{20} = 1,4052 ; Rdt = 72 %).

3° - Action du triéthyléthoxysilane sur le chlorure d'acétyle

Nous ajoutons, à la température ambiante, 0,5 g de chlorure de zinc à un mélange de 8 g de $CH_3CH_2OSiEt_3$ (0,05 mole) et de 3,9 g de CH_3COCl (0,05 mole). La réaction est très vive et exothermique, dès l'addition du catalyseur, et il est nécessaire de refroidir le mélange afin de la modérer. Nous distillons, quelques minutes après,

le mélange réactionnel, et recueillons :

1 - de l'acétate d'éthyle CH_3COOEt (Eb_{760} = 75-77° ; m = 3 g; n_D^{20} = 1,3713 ; Rdt = 81 %).

2 - du triéthylchlorosilane $ClSiEt_3$ (Eb_{760} = 143-45° ; m = 6,4 g ; n_D^{20} = 1,4324 ; Rdt = 85 %).

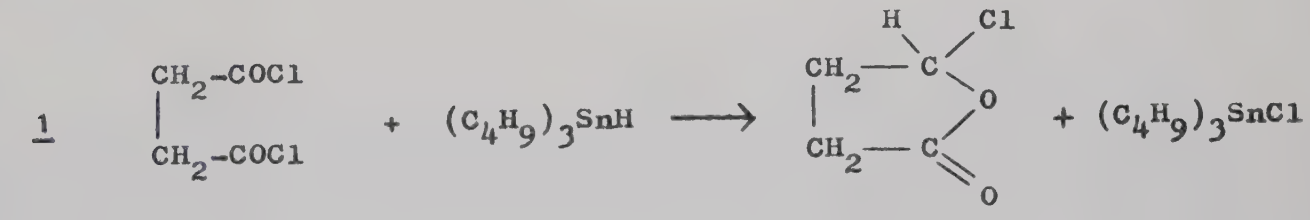
N.B. : en présence de catalyseur Ni/SiH, la réaction est moins rapide (durée 15 minutes) mais conduit à des résultats identiques.

CHAPITRE IV

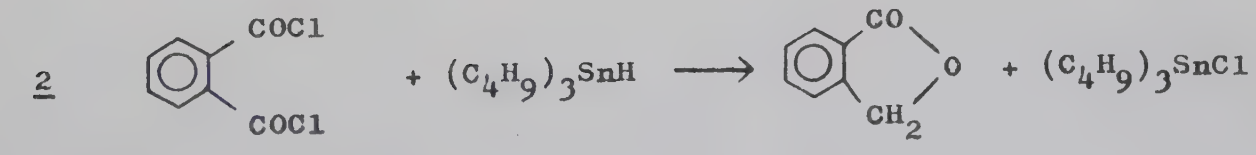
REACTION DE DICHLORURES DE DIACIDES ALIPHATIQUES SUR DES TRIALCOYLSILANES

Nous ne connaissons jusqu'à présent, comme réduction de dichlorures de diacides carboxyliques par des hydrures organométalliques que la réduction du dichlorure de l'acide succinique et du dichlorure de l'acide phtalique par l'hydrure de tri-n-butylétain (9).

Dans le premier cas les auteurs ont obtenu la γ-chloro-γ-butyrolactone avec un rendement de 80 %.



Dans le second cas, ils obtiennent le phtalide avec un rendement de 55 %.

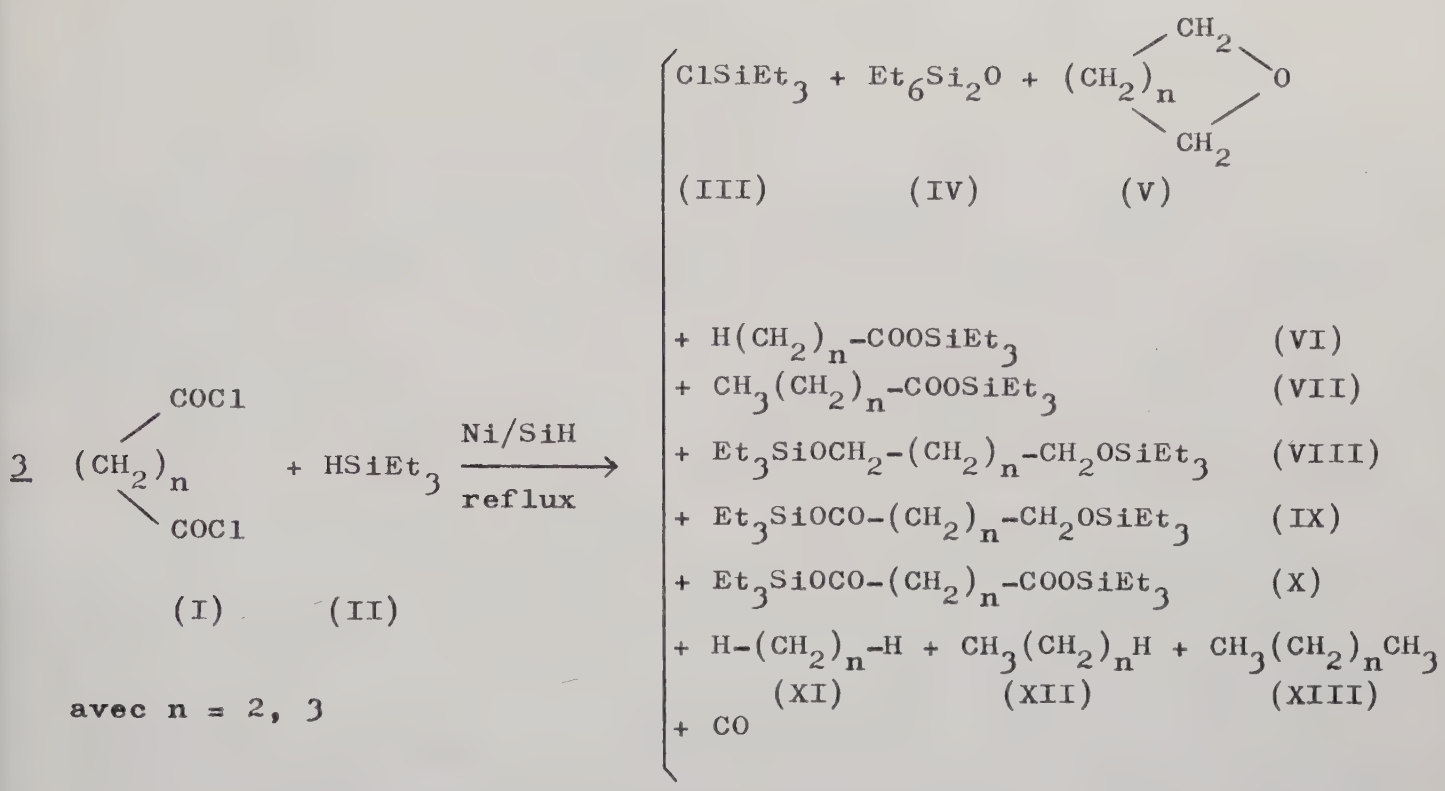


Nous avons, de notre côté, envisagé la réduction des dichlorures d'acides succinique et glutarique, par le triéthylsilane en présence de catalyseur Ni/SiH.

I - CONDITIONS EXPERIMENTALES ET RESULTATS

Nous ajoutons , goutte à goutte, durant 1/2 heure, le dichlorure de diacide dans du triéthylsilane $HSiEt_3$, chauffé préalablement au reflux, en présence de catalyseur Ni/SiH. La réaction est très vive et le reflux est ensuite assuré par l'addition du dichlorure de diacide. Nous chauffons ensuite durant 1/2 heure, puis nous recueillons, par distillation, le triéthylchlorosilane $ClSiEt_3$ attendu, ainsi que d'autres fractions parmi lesquelles nous identifions par chromatographie en phase gazeuse, du siloxane Et_6Si_2O, un éther oxyde cyclique, des esters siliciés et des dérivés possédant, en bout de chaîne une fonction ester silicié ou alcoxysilicié. Notons aussi dans le cas du dichlorure de l'acide glutarique, la présence parmi les produits de la réaction, de pentane C_5H_{12}.

Un dégagement gazeux relativement faible, est également observé (environ 500 cm^3 pour 0,05 mole de dichlorure de diacide) : dans le cas du dichlorure de l'acide succinique : oxyde de carbone, éthane, propane et butane ; dans le cas du dichlorure de l'acide glutarique : oxyde de carbone, propane et butane.



avec n = 2, 3

Ces différents dérivés ont été identifiés en chromatographie en phase vapeur, au moyen de produits de référence que nous avons synthétisés (voir p.165).

Nous avons porté dans le tableau XXII les rendements en ces différents composés, que nous avons établis d'après les chromatogrammes de chaque fraction distillée. Notons d'autre part que le triéthylchlorosilane a toujours été obtenu quantitativement.

TABLEAU XXII

I (n)	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
2	5 %	7 %	7 %	27 %	1 %	20 %	11 %
3	7 %	8 %	3 %	23 %	5 %	24 %	7 %

II - DISCUSSION

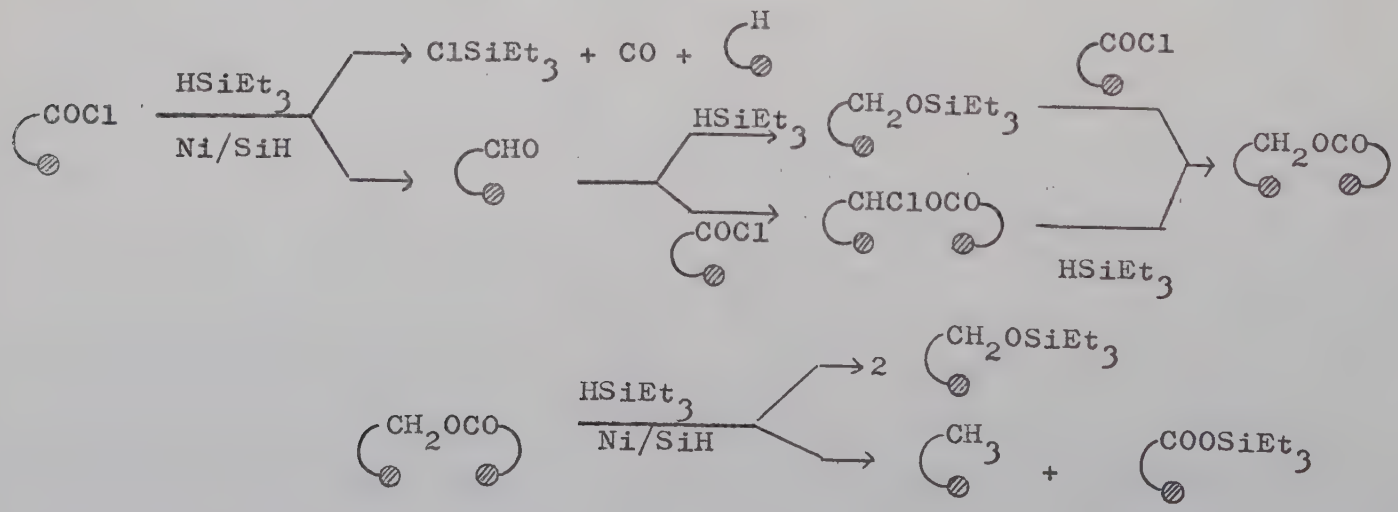
Les résultats que nous avons obtenus à partir des dichlorures de diacides sont complexes, en raison de la présence de deux fonctions halogénure d'acide dans la même molécule.

Nous allons voir que la présence de la plupart des composés observés, dérive directement de ce que nous avons vu dans le cas des chlorures de monoacides RCOCl.

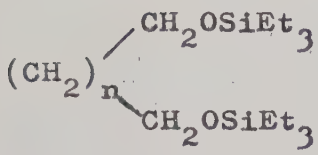
Tout d'abord, nous rappellerons que l'évolution retenue dans le cas de RCOCl, avec le catalyseur Ni/SiH (voir p.138), est l'évolution (S) conduisant, par l'intermédiaire d'une scission homolytique de la liaison C-Cl, à un aldéhyde RCHO.

A partir de cet aldéhyde transitoire, nous avons envisagé ensuite les deux évolutions (S_1) et (S_2), permettant de conduire par réaction avec RCOCl ou avec $HSiEt_3$ à tous les dérivés finals observés (voir tableau XXI, p.138).

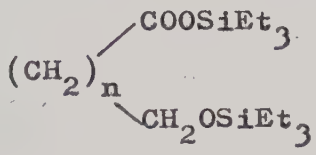
Nous pouvons, semble-t'il, envisager, dans le cas des dichlorures d'acides, l'intervention d'évolutions identiques ; nous schématiserons, ci-après, les réactions secondaires intermoléculaires relatives à l'un des groupes -COCl du dichlorure d'acide :



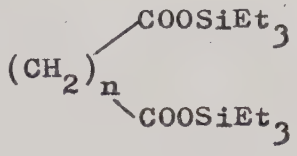
Cette suite de réactions permettrait d'expliquer la formation des dérivés suivants obtenus dans nos réactions :



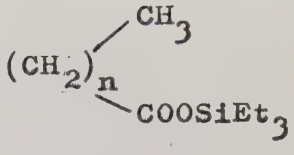
(VIII)



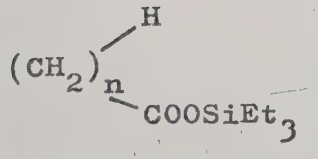
(IX)



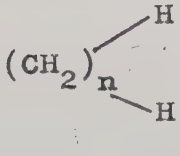
(X)



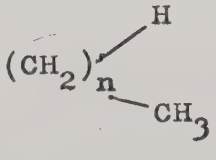
(VII)



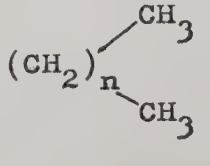
(VI)



(XI)

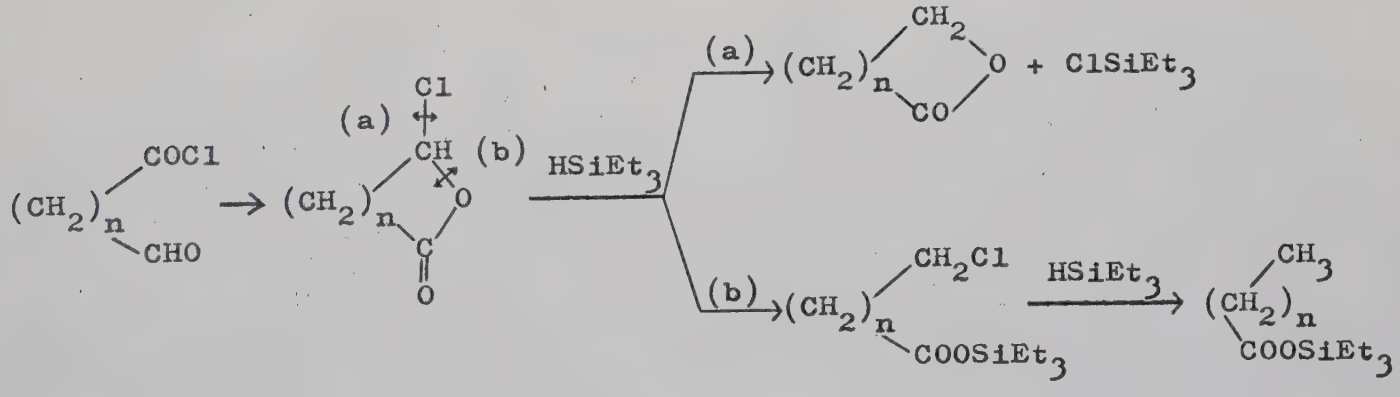


(XII)

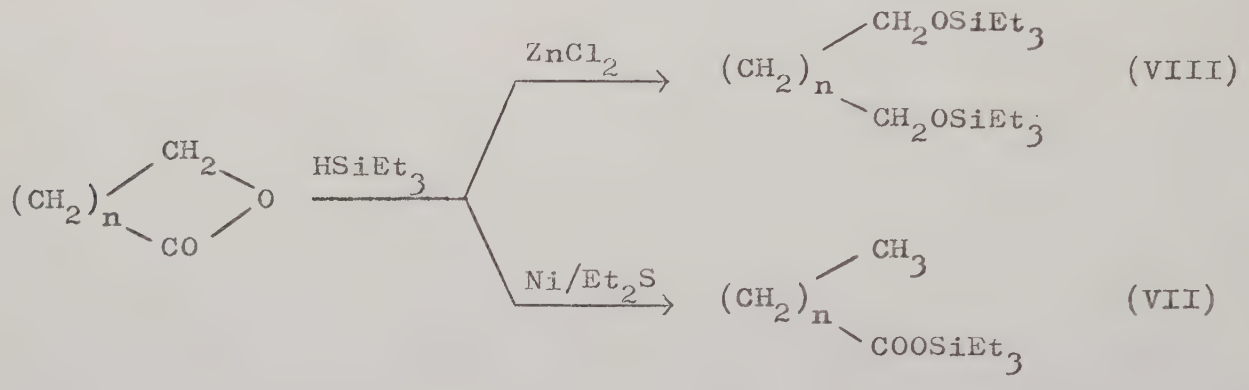


(XIII)

On ne peut d'autre part éviter d'envisager la réaction intramoléculaire que fait intervenir d'ailleurs KUIVILA (9) dans le cas de réactions avec des hydrures stanniques :



Dans le cas de la formation d'une lactone (évolution a), on sait (62, 64, 61) que ce dérivé peut conduire suivant le type de catalyseur, $ZnCl_2$ ou Ni/Et_2S, par réaction sur $HSiEt_3$, soit à un dérivé disiloxylé (réaction 5), soit à un ester silicié (réaction 6).



En présence de catalyseur Ni/SiH, les deux dérivés (VII) et (VIII) se forment, mais la réaction se fait très difficilement, (58) et les rendements sont très faibles. L'intervention d'une telle évolution (a) ne saurait donc être que négligeable.

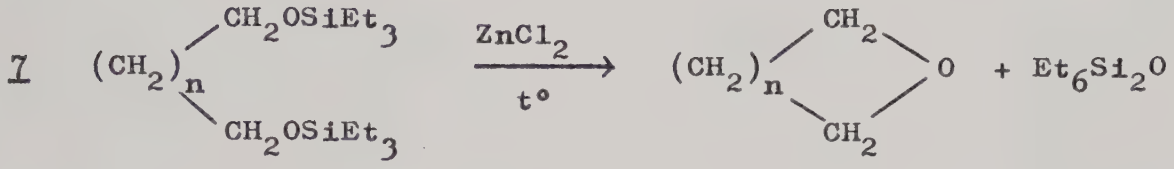
Quant à l'évolution (b) pouvant intervenir dans la réaction 4, nous noterons que le type de scission, -CHCl-OCO- , qui serait à son origine, ne se fait pas dans le cas des esters α-halogénés aliphatiques (voir p.135) ; d'autre part, dans la mesure où cette scission, avec Ni/Si aurait tout de même lieu, l'halogène de l'ester silicié ω halogéné formé serait difficilement réduit, comme nous l'avons vu dans d'autres cas (p.133), par $HSiEt_3$ en présence de Ni/SiH.

Finalement, l'intervention de la réaction intramoléculaire envisagée en 4 est difficilement conciliable avec ce que nous savons des dérivés intermédiaires qui peuvent s'y former.

Nous n'avons pas envisagé jusqu'à présent la formation du siloxane Et_6Si_2O ni celle de l'éther oxyde cyclique (V). Ces deux dérivés se forment en quantités relativement faibles et leur formation fera l'objet du paragraphe suivant.

Réactions de dégradation

MM. E. FRAINNET et A. BERTHAULT (62, 64) ont observé au cours de leurs travaux, la décomposition du bis-triéthylsiloxy-1-4-butane, par chauffage, en présence de $ZnCl_2$, suivant le type de réaction :

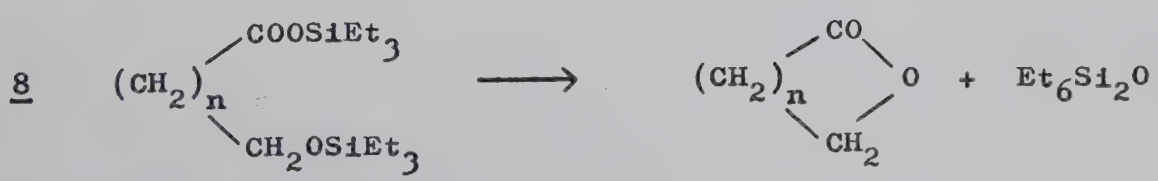


7 $(CH_2)_n$ (CH_2OSiEt_3, CH_2OSiEt_3) $\xrightarrow[t°]{ZnCl_2}$ $(CH_2)_n$ (CH_2, O, CH_2) + Et_6Si_2O

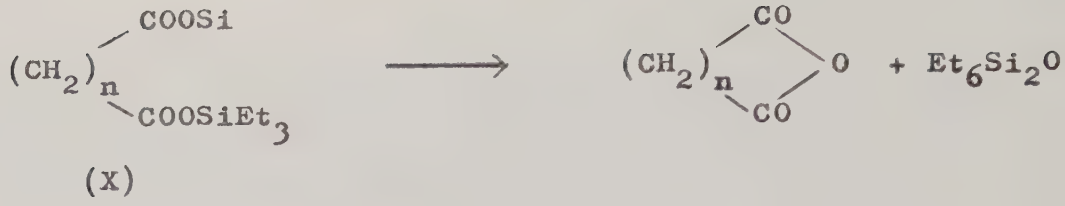
(VIII) (V) (IV)

De notre côté, nous avons observé que le dérivé disiloxylé (VIII) que nous avions synthétisé, comme produit de référence, se dégradait progressivement suivant une réaction, semble-t'il identique à 7. Toutefois, cette réaction est relativement lente et ne peut intervenir, finalement, que très peu dans nos réactions, ce qui explique les faibles quantités de siloxane (IV) et d'éther oxyde cyclique (V) obtenues.

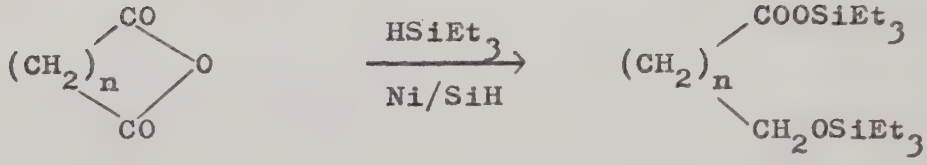
Nous avons d'autre part, observé que les deux autres composés disiliciés (IX) et (X), que nous avions préparés comme produits de référence, se dégradaient également lentement, lorsqu'ils étaient entreposés, suivant les réactions 8 et 9. Nous savons que les dérivés formés dans ces deux réactions, l'anhydride (10, 11, 23) et la lactone (plus difficilement, voir plus haut), peuvent réagir sur les hydrogénosilanes suivant les réactions 10, 5 et 6 :



8 $(CH_2)_n$ ($COOSiEt_3$, CH_2OSiEt_3) $\longrightarrow$ $(CH_2)_n$ (CO, O, CH_2) + Et_6Si_2O

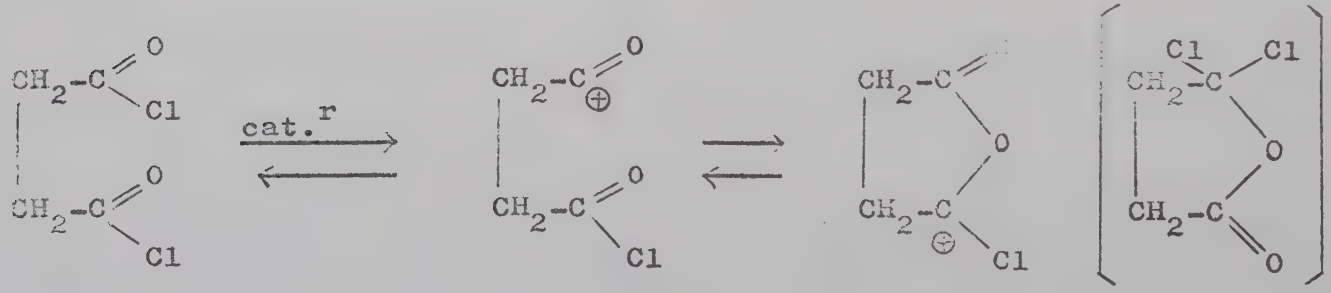
9 

(X)

10 

Etant donné les remarques précédentes que nous avons faites à propos du siloxane, obtenu en faibles quantités, et de la lactone, non isolée ici et qui réagit difficilement sur $HSiR_3$, nous pouvons, semble-t'il, considérer comme négligeable l'intervention des réactions 8 et 9 dans la réaction globale (3).

N.B. : Il a été montré (93) par étude de l'absorption en infrarouge du groupe carbonyle, que le dichlorure de l'acide succinique n'existait que sous sa forme linéaire (A). Toutefois la formation de dérivés cycliques, à partir de ce dichlorure d'acide a été, parfois, attribuée (94, 95) à un équilibre entre la forme linéaire (A) et la forme cyclique (C) par l'intermédiaire de l'ion cyclique (B) :



(A) (B) (C)

D'autres auteurs ont également suggéré que les dérivés cycliques qui pouvaient se former à partir des dichlorures d'acides résultaient d'une cyclisation intervenant après la réaction de l'un des groupes -COCl (9).

Dans notre cas, la formation d'une forme cyclique (C) conduirait, après réduction de ce dérivé par $HSiEt_3$, à de la lactone qui, comme nous l'avons indiqué plus haut, ne réagit pratiquement pas sur $HSiEt_3$ en présence de Ni/SiH. Cette hypothèse ne peut donc pas être retenue ici.

Conclusion :

En résumé, la formation de la plupart des composés obtenus à partir des dichlorures d'acices, dérive principalement des évolutions que nous avions envisagées dans le cas des chlorures de monoacides aliphatiques. Quant aux dégradations des dérivés disiliciés formés, les faibles quantités de siloxane obtenues indiquent qu'elles n'interviennent que dans de faibles proportions.

III - PARTIE EXPERIMENTALE

1° - Action du dichlorure de l'acide succinique sur le triéthylsilane

L'expérience est réalisée à partir de 7,8 g (0,05 mole) de dichlorure de diacide et de 20 g (0,17 mole) de triéthylsilane. Le chlorure de diacide est ajouté, au goutte à goutte, à l'hydrogénosilane porté préalablement au reflux en présence de catalyseur Ni/SiH préparé à partir de 1 g de $NiCl_2$. Le reflux est alors assuré par l'exothermicité de la réaction, au cours de l'addition du chlorure d'acide ; ensuite nous chauffons 1/2 heure le mélange afin que la réaction soit complète. On recueille 600 cm^3 de gaz que nous identifions, par chromatographie en phase vapeur (colonnes I, J et D Perkin-Elmer), à un mélange d'oxyde de carbone, d'éthane, de propane, de butane et d'air résiduel. La distillation de la phase liquide conduit à quatre fractions :

1 - la première (Eb_{60} = jusqu'à 70° ; m = 4 g) constituée de triéthylsilane excédentaire et de tétrahydrofuranne, 65 %.

2 - la seconde, de triéthylchlorosilane $ClSiEt_3$ (Eb_{28} = 50-55° ; m = 15 g ; n_D^{20} = 1,4319).

3 - la troisième est un mélange complexe (Eb_{28} = 90-123° ; m = 5 g) que nous avons étudié en C.P.V. ; elle est constituée de propionate de triéthylsilyle (VI) $EtCOOSiEt_3$ (16 %), de butyrate de triéthylsilyle (VII) $PrCOOSiEt_3$ (60 %) et d'hexaéthyldisiloxane Et_6Si_2O (23 %).

4 - la quatrième fraction ($Eb_{0,4}$ = 132-133° ; m = 5,5 g) est aussi constituée d'un mélange de trois composés, possédant des fonctions esters ou alcoxysiliciées en bout de chaîne :

- bis-triéthylsiloxy-1-4 butane : 3 % $[CH_2OSiEt_3]_2$ (VIII)

- triéthylsiloxy-4-butanoate de triéthylsilyle : 61 % $[COOSiEt_3][CH_2OSiEt_3]$ (IX)

- butanedioate-1-4 de triéthylsilyle : 36 % $[COOSiEt_3]_2$ (X)

N.B. : Les différents composés obtenus dans cette réaction ont été préparés par d'autres voies, pour avoir des produits de référence : les esters (VI) et (VII), par réaction de $HSiEt_3$ sur les anhydrides d'acides correspondants (10), et les dérivés disiliciés (VIII), (IX) et (X), par réaction de $HSiEt_3$, en présence de $ZnCl_2$, respectivement avec la γ-butyrolactone (64), l'anhydride succinique (10) et l'acide succinique.

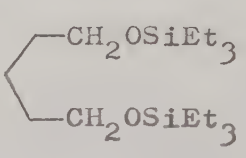
2° - Action du dichlorure de l'acide glutarique sur le triéthylsilane

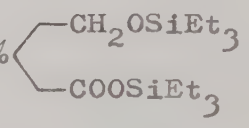
On met à réagir, dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment, 8,45 g (0,05 mole) du dichlorure du diacide et 21 g de triéthylsilane. La réaction est très vive et il est nécessaire d'ajouter le chlorure d'acide très lentement. Après 1/2 heure de réaction, on recueille 400 cm^3 de gaz que l'analyse chromatographique (colonne I, J et D Perkin-Elmer) nous permet d'identifier à un mélange d'oxyde de carbone, d'éthane et de propane.

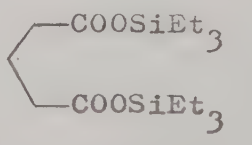
Par distillation de la phase liquide, nous obtenons :

1 - Eb_{760} = jusqu'à 170° m = 17 g
2 - Eb_{25} = jusqu'à 130° m = 5 g
3 - Eb_1 = 100-145° m = 6,8 g
4 - résidus m = 3 g

Les trois premières fractions ont été étudiées par chromatographie en phase vapeur. La fraction 1) est constituée principalement de triéthylsilane excédentaire et d'un peu de tétrahydropyranne (8 %) ; des traces de pentane sont aussi mises en évidence. La fraction 2) est un mélange de trois dérivés que nous dosons en C.P.V. : butyrate de triéthylsilyle $PrCOOSiEt_3$ (3 %), valérianate de triéthylsilyle $BuCOOSiEt_3$ (23 %) et hexaéthyldisiloxane Et_6Si_2O (7 %). Enfin la fraction 3) est identifiée, de la même façon, comme un mélange des trois dérivés disiliciés suivants :

- bis triéthylsiloxy 1-5 pentane : 13 % 

- triéthylsiloxy-5-pentanoate de triéthylsilyle : 63 % 

- pentanedioate 1-5 de triéthylsilyle : 23 % 

Les deux esters $PrCOOSiEt_3$ et $BuCOOSiEt_3$ ont été préparés séparemment, comme dérivés de référence, à partir de $HSiEt_3$ et des anhydrides d'acides correspondants (10) ; quant aux dérivés disiliciés (VIII), (IX) et (X), nous les avons synthétisés par réaction de $HSiEt_3$, en présence de $ZnCl_2$, respectivement sur la δ-valérolactone (64), l'anhydride glutarique (10) et l'acide glutarique.

TROISIEME PARTIE

ACTION

D'ANHYDRIDES D'ACIDES CARBOXYLIQUES

SUR DES TRIALCOYLSILANES

INTRODUCTION

L'action des hydrogénosilanes sur des anhydrides d'acides carboxyliques a fait l'objet, jusqu'à présent, de peu de travaux. En 1951, A.F. REILLY et H.W. POST (67) signalent l'action du triéthoxysilane sur l'anhydride acétique en présence de chlorure d'aluminium :

$$(CH_3CO)_2O + (EtO)_3SiH \xrightarrow{AlCl_3} CH_3COOEt + CH_3COOSiH(OEt)_2$$

Une réaction identique est trouvée à partir du triéthylthiosilane et de l'anhydride acétique par L. WOLINSKI, H. TIECKELMANN et H.W. POST (68).

$$(CH_3CO)_2O + (EtS)_3SiH \xrightarrow{AlCl_3} CH_3COOEt + CH_3COOSiH(SEt)_2$$

Notons toutefois que ces deux réactions ne font pas intervenir la liaison SiH.

De notre côté, nous avons envisagé l'action des trialcoylsilanes $HSiR_3$ sur des anhydrides d'acides et de diacides carboxyliques aromatiques et aliphatiques, en présence de chlorure de zinc ou de catalyseur au nickel (10, 11, 69).

RESULTATS GENERAUX

Avec les anhydrides de monoacides aromatiques, nous observons dans tous les cas, la formation d'un ester silicié. La nature des autres dérivés formés est, par contre, différente suivant le catalyseur utilisé.

Avec les anhydrides d'acides aliphatiques $(RCO)_2O$, nous observons, aussi, quelque soit le catalyseur utilisé, la formation d'un ester silicié ; cependant, nous verrons que la nature des autres dérivés finals est également fonction des conditions expérimentales et de la nature du catalyseur. Nous verrons ainsi qu'il est possible d'isoler dans certaines conditions, des diesters $RCH(OCOR)_2$ intermédiaires avec de bons rendements.

Nous avons enfin étendu les réactions aux anhydrides de diacides aliphatiques et aromatiques, et constaté que les résultats, tout en s'apparentant à ceux que nous avions observés à partir des anhydrides de monoacides, présentaient cependant des particularités notables. En particulier, dans le cas des anhydrides de diacides aliphatiques, ces recherches nous ont permis d'accéder à des dérivés organiques renfermant à la fois deux fonctions acides et une fonction ester $HOOC-(CH_2)_n-OCO-(CH_2)_n-COOH$, dont il n'existait jusqu'à présent, à notre connaissance, aucun exemple de ce type.

CHAPITRE PREMIER

REACTION DE L'ANHYDRIDE BENZOÏQUE SUR DES TRIALCOYLSILANES

I - REACTIONS EFFECTUEES EN PRESENCE DE $ZnCl_2$

A - DONNEES GENERALES

Nous avons étudié la réaction de l'anhydride benzoïque successivement avec le triéthylsilane et avec le tripropylsilane.

Les premières réactions que nous ayons effectuées l'ont été, comme dans le cas des halogénures d'acides, au reflux du mélange réactionnel. Pour les mêmes raisons, afin de pouvoir mieux suivre l'évolution de ces réactions et pour tenter d'identifier ou d'isoler des dérivés intermédiaires, nous avons opéré ensuite à la température ambiante.

Cependant, contrairement au cas des halogénures d'acides aromatiques, et, comme nous le verrons ultérieurement, contrairement au cas des anhydrides d'acides aliphatiques, l'anhydride benzoïque ne réagit, avec les trialcoylsilanes, que difficilement, à la température ambiante. Il conduit à la formation des mêmes dérivés que lorsque la réaction est effectuée au reflux et l'étude en infrarouge et en R.M.N. du mélange réactionnel ne nous a pas permis d'identifier de composé intermédiaire (voir p. 189).

La réaction se fait, par contre, très facilement quand nous chauffons le mélange réactionnel au reflux, et devient vive dès que le mélange est homogène (voir p.189).

1° - Cas du triéthylsilane

Après deux heures de réaction, au reflux (bain d'huile : 130°), nous obtenons dans le cas du triéthylsilane, deux dérivés finals, le benzoate de triéthylsilyle $PhCOOSiEt_3$ et le benzoate de benzyle $PhCOOCH_2Ph$. Des essais effectués, il résulte que les réactifs réagissent dans des proportions équimoléculaires (0,1 mole d'anhydride pour 0,1 mole de triéthylsilane) et que l'on obtient approximativement deux fois plus, du point de vue molaire, de benzoate de triéthylsilyle que de benzoate de benzyle (0,2 mole pour 0,1 mole). Ceci peut être schématisé par l'équation-bilan :

$$\underline{1}\quad 2(PhCO)_2O + 2HSiEt_3 \xrightarrow[\text{reflux-2 h}]{ZnCl_2} 2PhCOOSiEt_3 + PhCOOCH_2Ph$$

Par référence à l'oxygène de l'anhydride de départ, les rendements en $PhCOOSiEt_3$ et $PhCOOCH_2Ph$ obtenus ici sont respectivement de 60 % et 28 %.

2° - Cas du tripropylsilane

Les résultats observés avec le tripropylsilane sont assez différents et rappellent ceux que nous avions obtenus avec le chlorure de benzoyle et le tripropylsilane dans les mêmes conditions de température.

Après deux heures de réaction, au reflux, du mélange réactionnel (bain d'huile à 170°), nous n'isolons plus, par distillation, qu'un seul ester, le benzoate de tripropylsilyle, $PhCOOSiPr_3$, mais en quantité molaire supérieure à celle d'ester silicié obtenue dans le cas de $HSiEt_3$. Des essais effectués, il résulte, en effet, qu'une mole de $(PhCO)_2O$ peut conduire à 1,5 mole de $PhCOOSiPr_3$. Nous n'obtenons

plus le benzoate de benzyle mais nous recueillons par contre, en début de distillation, du toluène $PhCH_3$.

Nous pouvons schématiser cette réaction par l'équation suivante :

$$\underline{2} \quad (PhCO)_2O \xrightarrow[ZnCl_2]{HSiPr_3} PhCOOSiPr_3 \ (92\ \%) + PhCH_3 \ (90\ \%)$$

reflux-2 h

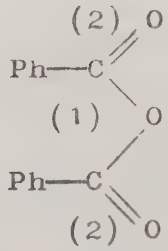
3° - Résumé

Les résultats que nous avons obtenus, à partir de l'anhydride benzoïque et des trialcoylsilanes $HSiR_3$, au reflux de ces derniers et en présence de $ZnCl_2$ rappellent sensiblement ceux que nous avions obtenus dans les mêmes conditions à partir du chlorure de benzoyle, particulièrement en ce qui concerne la présence ou l'absence de benzoate de benzyle ou de toluène.

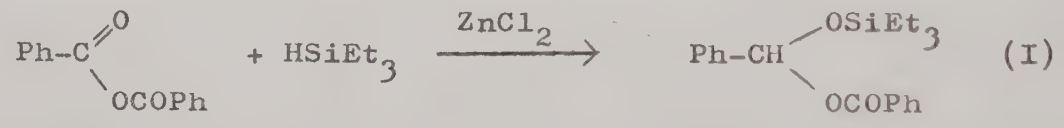
Ces résultats peuvent s'expliquer, ici aussi, comme nous le verrons dans la discussion, par l'intervention de certaines réactions secondaires.

B- DISCUSSION

Suivant certains auteurs (20, 91), un acide de Lewis tel que BF_3 peut donner des complexes, par coordination sur les divers atomes d'oxygène de la molécule d'anhydride. Il semble normal d'envisager que le chlorure de zinc puisse également donner de tels complexes. Nous retiendrons que leur formation doit accentuer le caractère polaire des liaisons carbone-oxygène de type (1) et (2) :

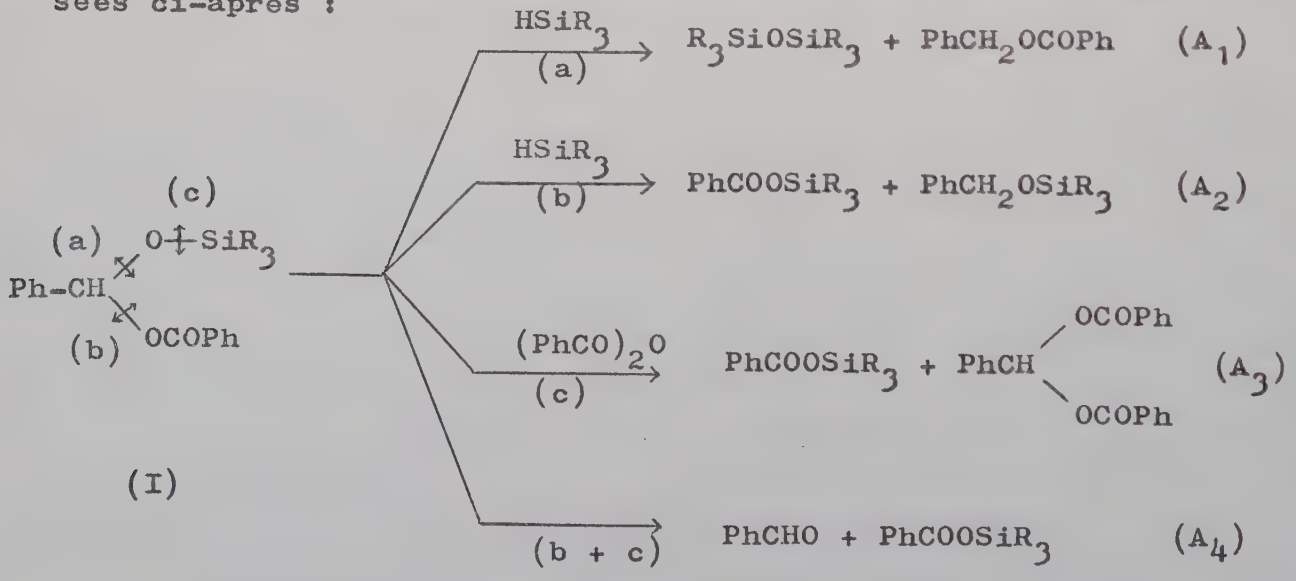


Bien que l'hypothèse d'une scission de la liaison C-O, type (1), paraisse la plus probable, nous ne pouvons rejeter, a priori, l'éventualité d'une réaction débutant par une addition de $H-SiEt_3$ sur une liaison C=O ; ceci nous amène à discuter de la validité des réactions (évolution A) qui peuvent découler de la formation du produit d'additon (I) :



1° - Evolution (A)

A partir de ce composé intermédiaire (I), nous pouvons envisager sous l'action de l'un ou de l'autre des produits de départ, plusieurs réactions secondaires que nous avons schématisées ci-après :



Les deux types de scission en (a) et (b) par $HSiR_3$ paraissent possibles étant donné ce que l'on sait du comportement, en présence de $ZnCl_2$, des acétals $PhCH(OR)_2$ (73, 74) et du benzoate de benzylidène $PhCH(OCOPh)_2$(voir p. 192), vis-à-vis des trialcoylsilanes $HSiR_3$. Nous pouvons également rapprocher ces deux types de scission (a) et (b) de ce que MM. E.FRAINNET et M. PAUL ont observé dans le cas de l'acétal mixte silicié $RCH(OR)OSiEt_3$ (47, 70) :

$$\underline{3} \qquad R\text{-}CH\begin{cases}\xrightarrow{(a)}\ OSiR_3\\ \xrightarrow{(b)}\ OR\end{cases} + HSiR_3 \longrightarrow RCH_2OSiR_3 + RCH_2OCH_2R + R_6Si_2O$$

Dans le cas de la scission en (a) du dérivé (I) par $HSiR_3$ (évolution A_1), le siloxane formé R_6Si_2O pourrait être ensuite scindé, selon (71), par l'anhydride d'acide. La réaction se fait facilement, par chauffage, en présence de $ZnCl_2$ et conduit à l'ester silicié $PhCOOSiR_3$:

$$\underline{4} \qquad (PhCO)_2O + R_6Si_2O \xrightarrow[t°]{ZnCl_2} 2PhCOOSiR_3$$

Dans le cas de la scission en (b) du composé (I) par $HSiR_3$ (évolution A_2), il se formerait, d'après le schéma représenté à la page précédente, de l'ester silicié et un alcoxysilane $PhCH_2OSiR_3$. Or nous savons (21) que les alcoxysilanes sont aisément scindés, en présence de $ZnCl_2$, mais seulement à chaud, par les anhydrides d'acides, en acyloxysilanes et esters correspondants :

$$\underline{5} \qquad (PhCO)_2O + PhCH_2OSiR_3 \xrightarrow[t°]{ZnCl_2} PhCOOSiR_3 + PhCOOCH_2Ph$$

Nous avons d'ailleurs vérifié (voir p. 190), dans le cas de l'anhydride benzoïque et du triéthylbenzyloxysilane, que cette réaction 5 se réalisait facilement, en présence de $ZnCl_2$ et avec de bons rendements, par chauffage du mélange réactionnel.

Quant à l'évolution (A_3), elle conduit à l'ester silicié $PhCOOSiR_3$ et au benzoate de benzylidène $PhCH(OCOPh)_2$. Ce dérivé peut réagir facilement, comme nous le verrons (p. 192), à la température ambiante, sur $HSiR_3$ pour conduire aux deux esters $PhCOOCH_2Ph$ et $PhCOOSiR_3$. Toutefois l'évolution (A_3) repose sur la scission d'un groupe alcoxy $>CH-OSiR_3$ par $(PhCO)_2O$ qui ne peut se faire que par chauffage du mélange réactionnel (21).

En résumé, les évolutions (A_1), (A_2) et (A_3) que nous avons envisagées dans ce type de mécanisme (A), permettent finalement d'accéder aux résultats que nous avons observés, en présence de $ZnCl_2$, à partir de l'anhydride benzoïque et des trialcoylsilanes $HSiR_3$. Cependant elles ne peuvent intervenir, de par les réactions secondaires qu'elles mettent en jeu, que lorsque la réaction globale est effectuée au reflux ; ceci restreint finalement les possibilités d'intervention du mécanisme (A) qui devient alors peu vraisemblable, hormis le cas où le dérivé d'addition (I) se décomposerait rapidement selon (A_4). Nous serions alors ramené au type d'évolution (S) ainsi que nous l'avons schématisé dans le tableau (p. 188).

2° - Evolution (S)

Ce mécanisme ferait intervenir, d'abord, une scission de la liaison C-O de l'anhydride d'acide. La réaction peut en effet débuter, dans une première phase, par la formation, à partir de l'anhydride benzoïque et de l'acide de Lewis (20), d'un ion acylium $PhCO^+$ qui réagirait ensuite sur $HSiEt_3$:

$$(PhCO)_2O \xrightarrow{ZnCl_2} PhCO^{\oplus}\left[PhCOOZnCl_2^{\ominus}\right] \xrightarrow{H\text{-}SiEt_3} PhCHO + PhCOOSiEt_3$$

L'aldéhyde ainsi formé, se trouvant en présence de trialcoylsilane et de l'anhydride benzoïque encore non transformé, pourrait, semble-t'il, réagir de deux façons différentes, sur $HSiR_3$ (évolution S_1) ou sur $(PhCO)_2O$, (évolution S_2).

a) Réactions de PhCHO sur $HSiR_3$ (évolution S_1)

Nous avons déjà mentionné (p.36) que les trialcoylsilanes pouvaient s'additionner, dans certaines conditions, au benzaldéhyde. Rappelons qu'en présence de $ZnCl_2$, cette réaction n'a pas lieu à la température ambiante, mais se fait par contre facilement dès que l'on chauffe le mélange réactionnel. Il se forme principalement du trialcoylbenzyloxysilane correspondant et un peu de siloxane R_6Si_2O.

$$\underline{8} \quad PhCHO + HSiR_3 \xrightarrow[t°]{ZnCl_2} PhCH_2OSiR_3 + R_6Si_2O$$

Ce dérivé d'addition alcoxysilicié va ensuite pouvoir réagir comme nous l'avons déjà vu (p. 175) sur $(PhCO)_2O$ pour conduire aux deux esters finals :

$$\underline{9} \quad PhCH_2OSiR_3 + (PhCO)_2O \xrightarrow{ZnCl_2} PhCOOCH_2Ph + PhCOOSiR_3$$

Nous noterons que les réactions 8 et 9, et donc l'évolution (S_1) ne peuvent intervenir que dans le cas où le mélange réactionnel est chauffé, ce qui n'est pas le cas, comme nous allons le voir, de l'évolution (S_2) envisagée dans le paragraphe suivant.

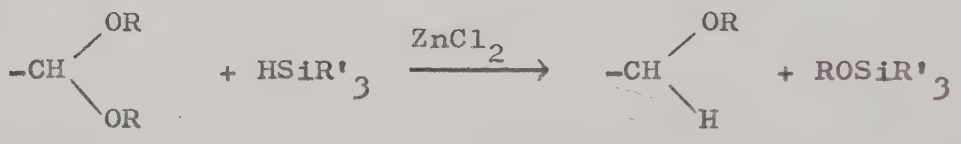
b) Réaction de PhCHO sur $(PhCO)_2O$ (évolution S_2)

Il a été établi que le benzaldéhyde pouvait également s'additionner à l'anhydride benzoïque pour donner le benzoate de benzylidène.

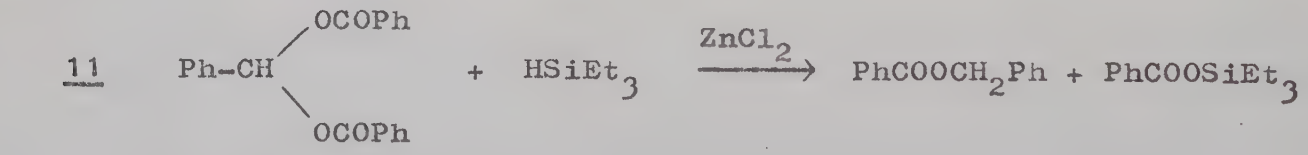
$$\underline{10} \quad PhCHO + (PhCO)_2O \longrightarrow PhCH(OCOPh)_2$$

R. WEGSCHEIDER et E. SPATH (72) ont en effet montré que cette réaction s'effectuait facilement quand elle était catalysée par un peu d'acide sulfurique. De notre côté, nous avons vérifié que le mélange équimoléculaire d'aldéhyde et d'anhydride benzoïque conduisait rapidement, en présence de $ZnCl_2$, au même résultat. Nous observons un léger échauffement du mélange réactionnel, dès l'addition du catalyseur, et il se forme des cristaux dont le point de fusion (F = 61-62°) est identique à celui trouvé dans la littérature (72). Nous avons aussi caractérisé ce dérivé d'addition en infrarouge et en R.M.N. (voir p. 191).

Le benzoate de benzylidène ainsi formé, pouvait, semble-t'il réagir ensuite avec le triéthylsilane à la manière des acétals (73, 74) :



Nous avons vérifié que ce type de réaction se faisait effectivement, en présence de $ZnCl_2$, à partir du benzoate de benzylidène et du triéthylsilane. La réaction est très rapide à la température ambiante, et nous obtenons, après quelques minutes seulement (voir p. 190), le benzoate de triéthylsilyle et le benzoate de benzyle suivant l'équation :



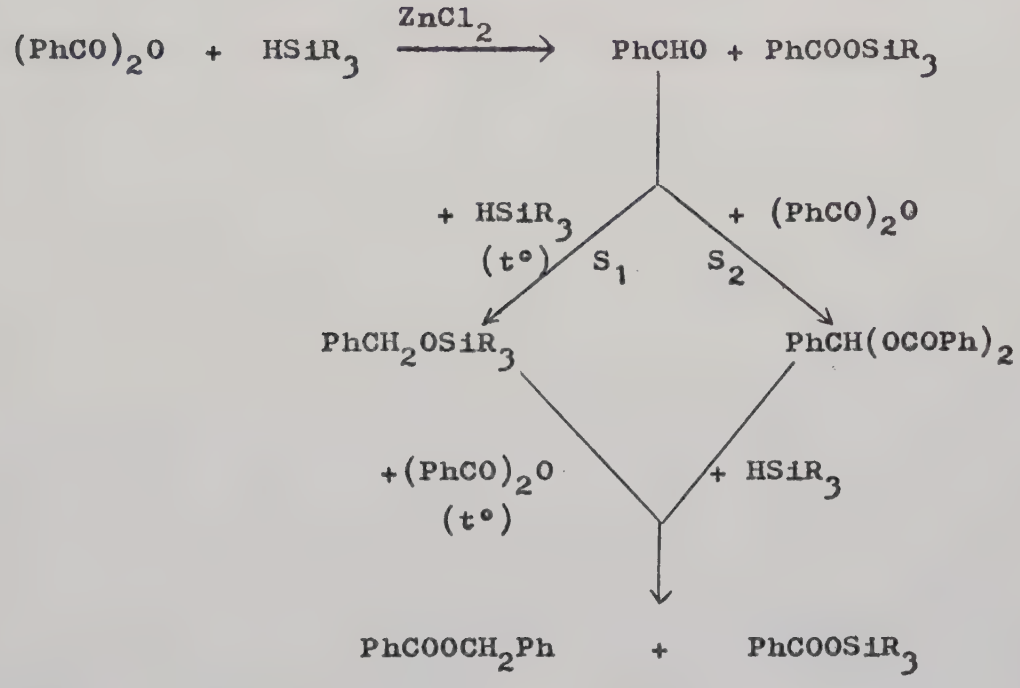
c) Résumé

Les deux évolutions S_1 et S_2 qui peuvent prendre naissance à partir du benzaldéhyde intermédiaire peuvent conduire, toutes les deux, à la formation des esters finals $PhCOOCH_2Ph$ et $PhCOOSiEt_3$. Toutefois, la première, (S_1) ne peut intervenir que lorsque le mélange

réactionnel est chauffé ; par contre la seconde (S_2) peut se réaliser même à la température ambiante ; nous les avons schématisées dans le tableau XXII suivant :

TABLEAU XXII

Evolution (S)



Nous savons d'autre part que le benzoate de benzyle peut être transformé en ester silicié lorsqu'il est chauffé, en présence de $ZnCl_2$, avec un trialcoylsilane (47) :

$$\underline{12} \quad PhCOOCH_2Ph + HSiR_3 \xrightarrow[t°]{ZnCl_2} PhCOOSiR_3 + PhCH_3$$

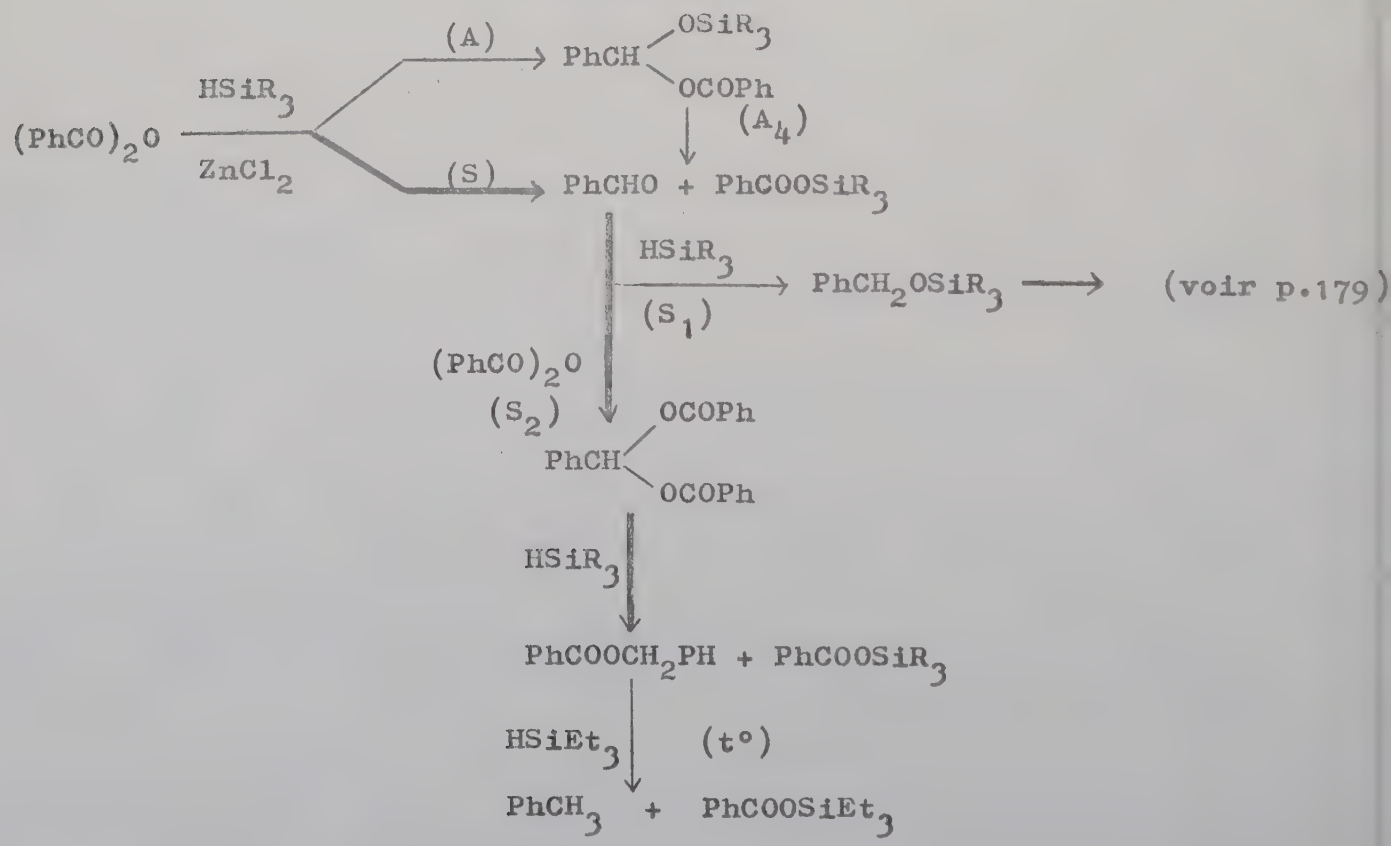
Comme nous l'avons déjà mentionné, cette réaction est favorisée par une température de reflux élevée. Ceci expliquerait que nous n'obtenions du benzoate de benzyle qu'à partir de $(PhCO)_2O$ et de $HSi\text{-}Pr_3$ dont la température de reflux (170°) est plus élevée que celle de $HSiEt_3$.

3° - Conclusion

Nous avons vu, au cours de cette étude, qu'en présence de $ZnCl_2$, l'anhydride benzoïque réagissait facilement sur les trialcoylsilanes, par chauffage du mélange réactionnel. A la température ambiante, la réaction se fait difficilement mais conduit aux mêmes résultats.

Les différents types d'évolution (A_1), (A_2), (A_3), (A_4), (S_1) et (S_2) que nous avons successivement envisagés, peuvent rendre compte de tous les résultats obtenus. Toutefois, les évolutions faisant intervenir la formation intermédiaire du benzaldéhyde puis du benzoate de benzylidène $PhCH(OCOPh)_2$ sont les seules qui puissent se faire à la température ambiante. Nous noterons d'autre part, qu'il a été isolé dans les cas des anhydrides d'acides aliphatiques $(RCO)_2O$ (voir p. 198), le diester intermédiaire $RCH(OCOR)_2$. Par analogie nous pouvons penser que le benzoate de benzylidène se forme également dans le cas de l'anhydride benzoïque mais qu'il réagit très rapidement sur $HSiR_3$, contrairement au diester aliphatique correspondant $RCH(OCOR)_2$, (voir p.215). Nous avons schématisé dans le tableau XXIII les évolutions les plus probables de la réaction.

TABLEAU XXIII

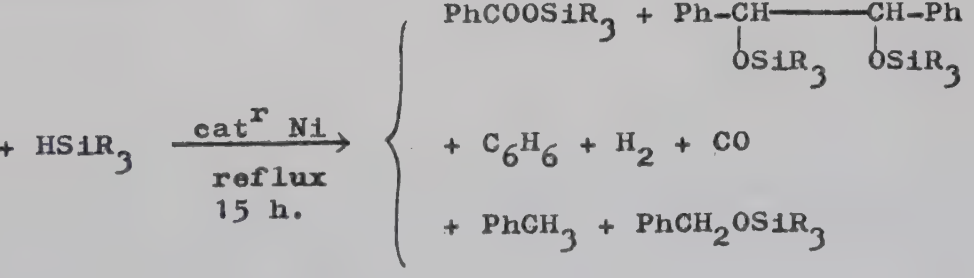


II - REACTIONS EFFECTUEES EN PRESENCE DE CATALYSEURS AU NICKEL

A - DONNEES EXPERIMENTALES

Comme dans le cas des halogénures d'acides aromatiques, nous avons utilisé les deux types de catalyseur au nickel Ni/SiH et Ni/Et_2S (catalyseur préparé en présence de quantité moyenne de sulfure d'éthyle : 0,2 à 0,5 g d'Et_2S pour 1 g de $NiCl_2$). Dans les deux cas, nous avons constaté qu'il n'intervenait aucune réaction entre l'anhydride benzoïque et le trialcoylsilane quand la réaction était effectuée à la température ambiante. Elle se fait par contre, au reflux de l'hydrogénosilane, mais il est nécessaire de chauffer durant 15 à 17 heures le mélange réactionnel pour que tout l'anhydride benzoïque ait réagi.

D'une façon générale, la réaction entre $(PhCO)_2O$ et $HSiR_3$ effectuée au reflux de ce dernier, en présence d'un catalyseur au nickel, traité ou non par Et_2S, conduit principalement à la formation d'un ester silicié $PhCOOSiR_3$ et d'un dérivé disiloxylé $(PhCHOSiR_3)_2$. De faibles quantités de benzène sont aussi identifiées dans les produits finals de la réaction ainsi qu'un peu de toluène et de benzyloxytrialcoylsilane $PhCH_2OSiR_3$, mais seulement dans le cas du catalyseur Ni/SiH. Enfin nous observons un dégagement gazeux, plus abondant dans le cas du catalyseur Ni/Et_2S, formé principalement d'hydrogène et d'un peu d'oxyde de carbone.



Nous avons porté dans le tableau XXIV suivant, les rendements en ces différents composés, suivant l'hydrogénosilane et le type de catalyseur utilisé.

TABLEAU XXIV

$HSiR_3$	Cat^r	$PhCOOSiR_3$	$(PhCHOSiR_3)_2$	$PhCH_2OSiR_3$	$PhCH_3$	C_6H_6
$HSiEt_3$	Ni/SiH	70 %	7 %	6 %	5 %	traces
$HSiPr_3$	Ni/SiH	65 %	11 %	5 %	8 %	5 %
$HSiEt_3$	Ni/Et_2S	60 %	26 %	0	0	traces
$HSiPr_3$	Ni/Et_2S	52 %	25 %	0	0	traces

Les rendements sont établis pour l'ester silicié et les deux dérivés alcoxysiliciés ainsi que pour le toluène et le benzène, par référence successivement à l'oxygène et aux groupes $-C_6H_5$ de l'anhydride benzoïque de départ.

L'étude en infrarouge et R.M.N. du dérivé disiloxylé $(PhCHOSiEt_3)_2$ a montré que ce composé était un mélange des deux diastéréoisomères thréo et érythro, de composition semblable à celle du mélange obtenu par MM. E.FRAINNET et R. BOURHIS (16, 17), lors de l'action du benzaldéhyde sur le triéthylsilane, en présence d'un catalyseur identique (environ 50 % de chaque forme).

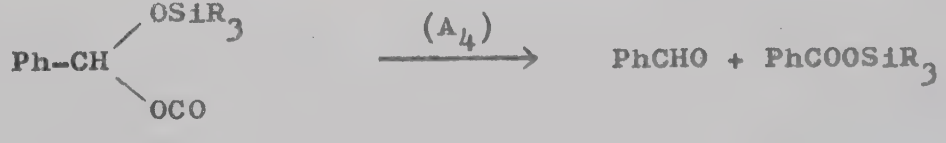
Par la présence de ce dérivé disilicié, ces résultats rappellent aussi ceux que nous avions obtenus (voir p.81) à partir des halogénures d'acides aromatiques en présence de catalyseurs au nickel. Comme dans ce cas, nous noterons que le rendement en dérivé disilicié est fonction de l'importance du traitement du catalyseur au nickel par le sulfure d'étyle. Nous avons en effet vérifié, au

cours d'un essai, que le rendement en composé disiloxylé diminuait quand le catalyseur était traité en présence de quantités plus faibles d'Et_2S (0,05 g de sulfure d'éthyle pour 1 g de $NiCl_2$), (voir p.196). Par contre, en présence d'un catalyseur Ni/Et_2S traité en présence de quantités plus fortes d'Et_2S (2 g de sulfure d'éthyle pour 1 g de $NiCl_2$), nous n'avons observé aucun changement dans les résultats.

B - DISCUSSION

Des deux mécanismes réactionnels que nous avons envisagés dans le cas des réactions catalysées par $ZnCl_2$ (p.180), le mécanisme faisant intervenir, transitoirement, l'aldéhyde benzoïque, nous paraît être la plus vraisemblable ici , en présence de catalyseur Ni/SiH, car il permet d'expliquer la formation des dérivés alcoxysiliciés $PhCH_2OSiR_3$ et disiloxylés $(PhCHOSiR_3)_2$ par analogie avec les travaux de MM. E. FRAINNET et R. BOURHIS sur les aldéhydes aromatiques (16, 17).

La formation d'un dérivé disilicié de l'hydrobenzoïne ne peut pas s'expliquer par la formation initiale d'un dérivé d'addition du trialcoylsilane sur l'anhydride benzoïque, à moins de faire intervenir une décomposition rapide de ce dérivé (évolution A_4) en aldéhyde et ester silicié :

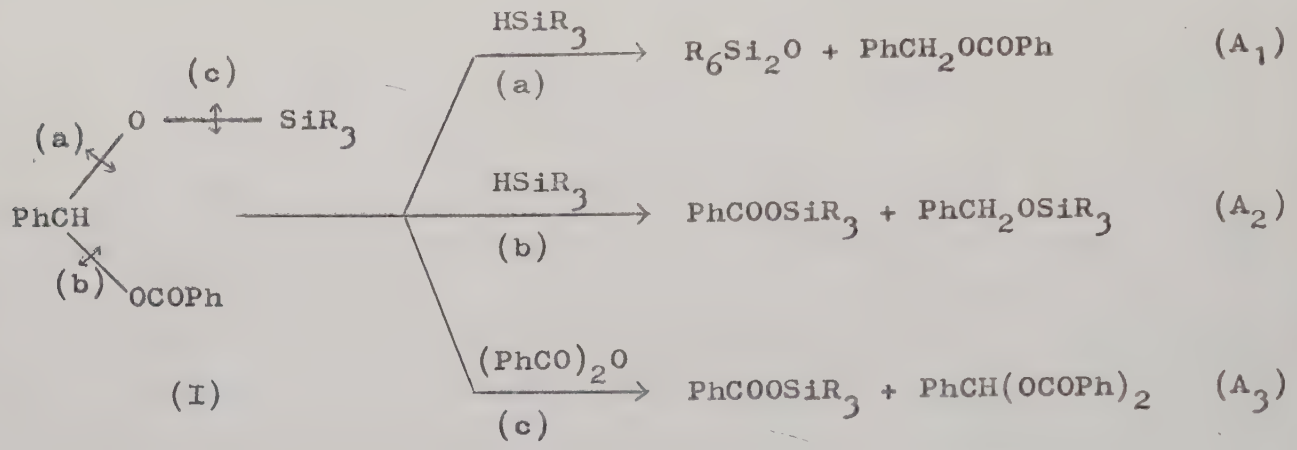


13

(I)

Il reviendrait alors au même d'envisager que la réaction débute par une scission de $(PhCO)_2O$, comme nous le verrons plus loin.

Toutefois, dans la mesure où le dérivé (I) ne serait pas trop instable, il pourrait réagir, comme nous l'avons mentionné dans le cas de la catalyse par $ZnCl_2$ (p.174), suivant les trois types de scission :



Dans le cas de l'évolution (A_1), le siloxane R_6Si_2O ne serait pas scindé, en présence de Ni/SiH, par l'anhydride $(PhCO)_2O$, contrairement au cas de la catalyse par $ZnCl_2$ (p.175) ; nous devrions donc le récupérer, lors de l'action de $HSiR_3$ sur l'anhydride benzoïque, s'il s'en formait, ce qui n'est pas le cas.

Il faudrait donc en conclure que la scission par $HSiR_3$ du dérivé d'addition se fait intégralement suivant (b), (évolution A_2), ce qui n'est guère vraisemblable, étant donné ce que nous savons du comportement vis-à-vis de $HSiR_3$, des acétals et des esters α-halogénés [(73),(74),(p 47)] .

Quant à la scission du dérivé (I) par $(PhCO)_2O$, elle ne peut pas rendre compte de la formation des deux dérivés alcoxysiliciés $PhCH_2OSiR_3$ et $(PhCHOSiR_3)_2$.

Finalement, comme il ne semble pas que les évolutions (A_1), $(A_2$ et (A_3) soient compatibles avec la nature des produits finals

obtenus, on est conduit à ne retenir du mécanisme (A), que l'hypothèse d'une décomposition rapide du dérivé (I) en PhCHO et $PhCOOSiR_3$, (évolution A_4), ce qui nous ramènerait à l'évolution (S) envisagée dans le paragraphe suivant.

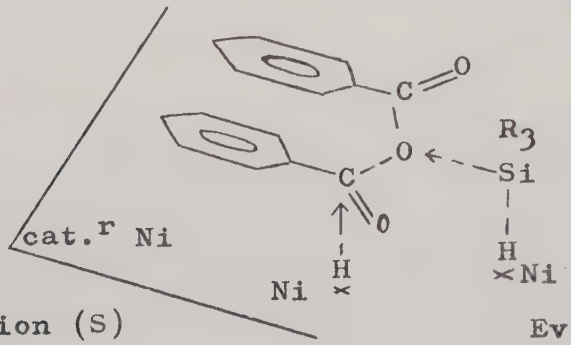
1° - Evolution (S)

Comme nous l'avons mentionné précédemment (p.182), l'obtention, dans nos réactions, des dérivés alcoxysiliciés $PhCH_2OSiR_3$ et disiloxylés $(PhCHOSiR_3)_2$ est en faveur de la formation intermédiaire du benzaldéhyde PhCHO, par analogie avec les travaux de MM. E. FRAINNET et R. BOURHIS (16, 17), sur les aldéhydes aromatiques.

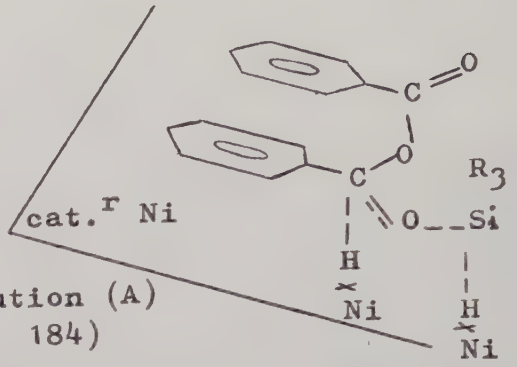
En ce qui concerne la formation du benzaldéhyde transitoire, nous pourrions envisager, hormis la décomposition du dérivé d'addition (I) que nous avons citée dans le paragraphe précédent, une évolution débutant, à l'image de ce qui a été proposé dans le cas de PhCOCl (p. 99), par la scission homolytique, au niveau du catalyseur, d'une liaison C-O de l'anhydride d'acide.

Toutefois, la scission de la liaison C-O devrait être difficile ; il est douteux en effet, qu'il puisse intervenir cette fois, par complexation avec le nickel, un affaiblissement de la liaison C-O aussi avancé que celui que l'on peut attendre pour la liaison C-Cl des chlorures d'acides. De sorte que si l'on envisage un mécanisme faisant intervenir la scission d'une liaison C-O de l'anhydride, il paraît vraisemblable qu'elle ne puisse avoir lieu que difficilement suivant le mécanisme homolytique retenu dans le cas des chlorures d'acides. On est alors conduit à estimer que la scission de la liaison C-O interviendrait dans la mesure où il y aurait attaque de l'atome de carbone par de l'hydrogène adsorbé et de l'atome d'oxygène de la liaison C-O correspondante, par un atome de silicium du trialcoylsilane suivant le schéma ci-après.Remarquons d'ailleurs que suivant l'atome d'oxygène attaqué par le silicium, on aurait

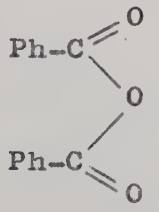
soit la scission précédente conduisant à PhCHO et $PhCOOSiR_3$ (évolution (S) discutée ici), soit le dérivé d'addition $PhCH(OSiR_3)OCOPh$ (évolution (A) discutée précédemment) :



Evolution (S)



Evolution (A)
(P. 184)



14 + $HSiEt_3$ $\xrightarrow{\text{cat.}^r\ Ni}$ PhCHO + $PhCOOSiEt_3$

Nous remarquerons toutefois que la présence dans nos résultats, de faibles quantités de benzène et d'oxyde de carbone, semble indiquer qu'il intervient un peu de scission homolytique engendrant PhCO, qui se décarbonylerait ensuite (voir p.101) suivant la réaction 15 :

15 $\dot{PhCO} \longrightarrow Ph^{\bullet} + CO$

16 $Ph^{\bullet} \xrightarrow{H\text{-cat}^r\ Ni} PhH$

Suivant ce que nous avons observé en présence de $ZnCl_2$, (p.177), le benzaldéhyde intermédiaire formé selon la réaction 14, pourrait ensuite réagir sur les deux dérivés de départ, $HSiR_3$ et $(PhCO)_2O$. Cependant nous avons observé qu'en présence de catalyseur au nickel, il n'intervenait aucune réaction entre le benzaldéhyde et l'anhydride benzoïque, contrairement à ce qui se passe avec $ZnCl_2$.

Par contre, nous savons (16,17) que le benzaldéhyde réagit facilement sur $HSiR_3$ en présence de catalyseur au nickel, pour conduire au trialcoylbenzyloxysilane ainsi qu'au dérivé disiloxylé $(PhCHOSiR_3)_2$ avec des pourcentages respectifs qui dépendent du catalyseur employé.

$$\underline{15} \qquad PhCHO + HSiR_3 \xrightarrow[Ni/Et_2S]{Ni/SiH} \begin{cases} PhCH_2OSiR_3 \\ + \; Ph\text{-}\underset{\displaystyle OSiR_3}{\underset{|}{CH}}\text{---}\underset{\displaystyle OSiR_3}{\underset{|}{CH}}\text{-}Ph \\ + \; H_2 \end{cases}$$

Il a été montré dans l'étude de cette réaction (16, 17) que le rendement en dérivé disiloxylé augmentait au détriment du rendement en dérivé de monoaddition quand le catalyseur au nickel était traité par du sulfure d'éthyle. Nous noterons que le rendement en dérivé disiloxylé obtenu à partir de $(PhCO)_2O$ et $HSiR_3$ suit la même progression qu'avec PhCHO quand nous passons du catalyseur Ni/SiH au catalyseur Ni/Et_2S.

Quant au dérivé alcoxysilicié $PhCH_2OSiR_3$, nous l'obtenons en faible quantité dans nos réactions ; il peut en effet réagir sur l'anhydride benzoïque encore présent dans le milieu réactionnel, comme nous l'avons d'ailleurs vérifié (p.196) dans les conditions où nous opérons. Cette réaction conduit à la formation d'un ester silicié ainsi qu'à du benzoate de benzyle :

$$\underline{16} \qquad PhCH_2OSiR_3 + (PhCO)_2O \xrightarrow{Ni/SiH} PhCOOCH_2Ph + PhCOOSiR_3$$

Toutefois, il a été montré (47) que le benzoate de benzyle réagissait sur les hydrogénosilanes au reflux de ces derniers et en présence de catalyseur au nickel, suivant la réaction :

$$\underline{17} \qquad PhCOOCH_2Ph + HSiR_3 \xrightarrow[reflux]{Cat^r\ Ni} PhCOOSiR_3 + PhCH_3$$

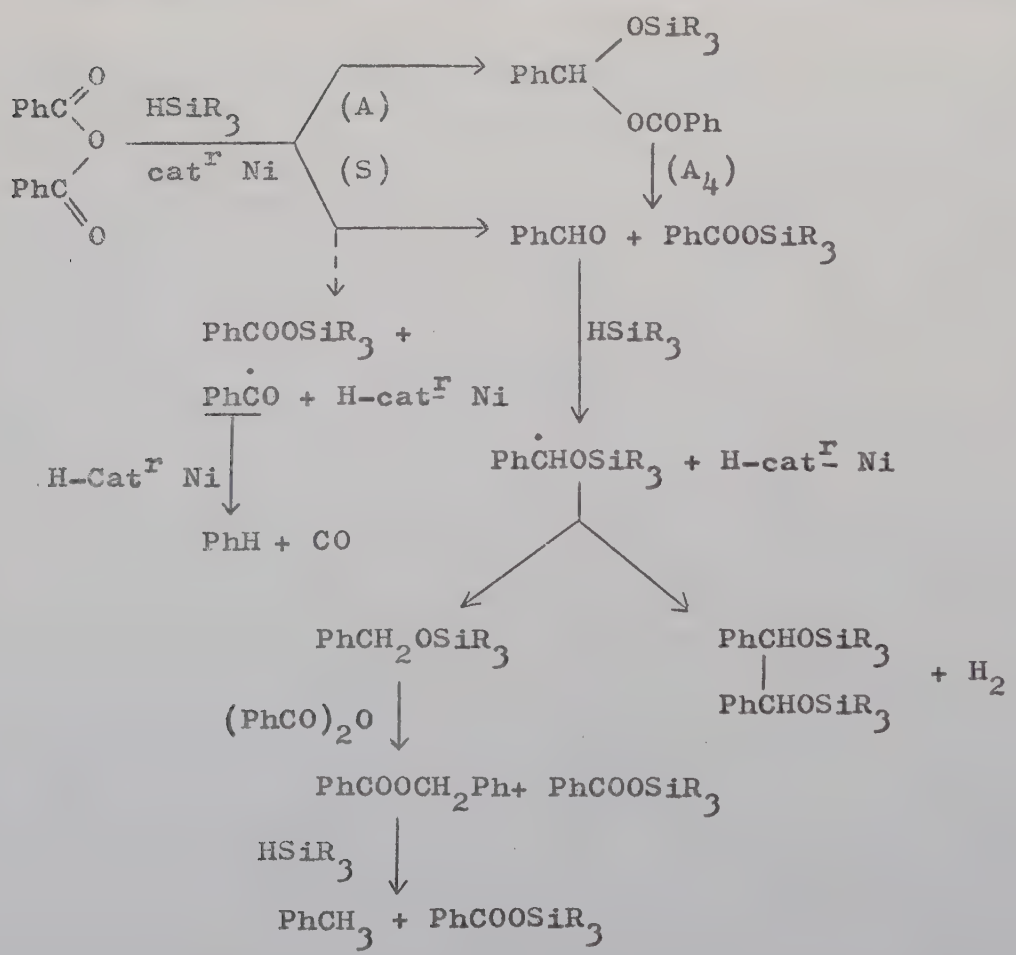
Cette réaction rend compte, finalement, d'une part de l'absence de benzoate de benzyle et d'autre part de la présence de toluène dans les produits que nous avons obtenus à partir de $(PhCO)_2O$ et de $HSiR_3$.

En résumé, cette étude apporte des éléments favorables à l'hypothèse de la formation intermédiaire du benzaldéhyde dans nos réactions ; PhCHO pouvant se former, comme nous l'avons vu, soit suivant l'évolution (S), par une scission de la liaison C-O de $(PhCO)_2O$, soit suivant l'évolution (A_4), par décomposition du dérivé d'addition (I), $PhCH(OSiR_3)OCOPh$.

Nous avons schématisé l'ensemble de ces réactions dans le tableau XXVI suivant :

TABLEAU XXVI

Evolution avec formation intermédiaire d'un aldéhyde



III - PARTIE EXPERIMENTALE

A - REACTIONS EFFECTUEES EN PRESENCE DE CATALYSEUR $ZnCl_2$

1° - Action du triéthylsilane sur l'anhydride benzoïque

a) Réaction effectuée à la température ambiante

La réaction est très lente et n'est pas terminée après 20 jours d'agitation du mélange réactionnel. Celui-ci est formé, au départ, de 5,6 g de $(PhCO)_2O$ (0,025 mole), de 5,8 g de $HSiEt_3$ (0,05 mole) et de 0,5 g de $ZnCl_2$. Dans le spectre infrarouge de la solution, nous observons, à côté de la bande d'absorption ν C=O à 1 780 cm^{-1} de l'anhydride, l'apparition de deux nouvelles bandes d'intensité plus faible, à 1 705 et 1 720 cm^{-1}, dues respectivement aux absorptions du groupe carbonyle de $PhCOOSiEt_3$ et de $PhCOOCH_2Ph$. En R.M.N., le benzoate de benzyle est également identifié par le signal $\delta CH_2 = 5,27.10^{-6}$.

b) Réaction effectuée au reflux

Nous chauffons au reflux pendant 2 heures (bain d'huile à 130°) un mélange de 22,6 g (0,1 mole) de $(PhCO)_2O$ et de 23,2 g (0,2 mole) de $HSiEt_3$ en présence de 1 g de $ZnCl_2$; nous recueillons par distillation, après le triéthylsilane excédentaire :

1 - le benzoate de triéthylsilyle $PhCOOSiEt_3$ (Eb_1 = 100-103° ; m = 21,9 g ; n_D^{20} = 1,4933 ; d_4^{20} = 0,933 ; Rdt = 60 %).

2 - le benzoate de benzyle $PhCOOCH_2Ph$ (Eb_1 = 137-39° ; m = 8,8 g ; n_D^{20} = 1,5681 ; d_4^{20} = 1,127 ; Rdt = 28 %).

2° - Action du tripropylsilane sur l'anhydride benzoïque

A partir de 22,6 g (0,1 mole) de $(PhCO)_2O$, de 31,6 g (0,2 mole) de $HSiPr_3$, et de 1 g de $ZnCl_2$, nous recueillons, après 2 h de réaction au reflux (bain d'huile à 170°) :

1 - Une première fraction (Eb_{25} = jusqu'à 82° ; m = 4 g) que nous identifions, après une seconde distillation, par ses caractéristiques et son spectre infrarouge au toluène (Eb_{760} = 1,4970 ; d^{20}_4 = 0,815 ; n^{20}_D = 1,4970 ; Rdt = 90 %).

2 - Le benzoate de tripropylsilyle ($Eb_{0,7}$ = 122° ; m = 40 g ; n^{20}_D = 1,4890 ; d^{20}_4 = 0,9644 ; Si Tr. % = 10,02 ; Si Calc. % = 10,07 ; Rdt = 92 %).

3° - Etude de réactions pouvant intervenir dans un stade intermédiaire

a) Action du triéthylbenzyloxysilane sur l'anhydride benzoïque

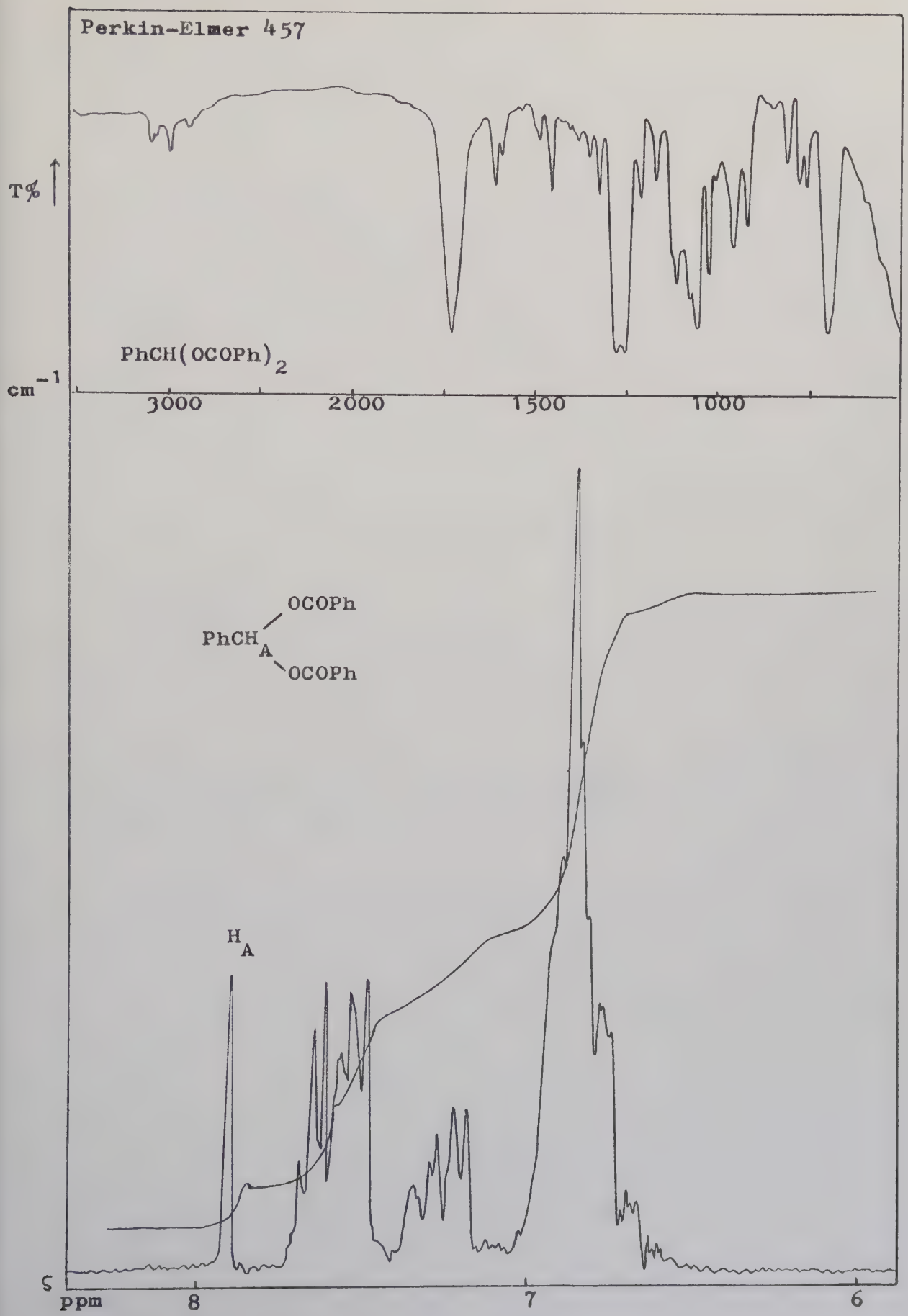
Nous chauffons, durant 1 h (bain d'huile à 160°) 22,3 g (0,1 mole) de triéthylbenzyloxysilane $PhCH_2OSiEt_3$ avec 25 g (0,17 mole) d'anhydride benzoïque $(PhCO)_2O$, en présence de $ZnCl_2$ (1 g) et d'oxyde de butyle comme solvant. Après élimination du solvant, nous recueillons, par distillation :

1 - le benzoate de triéthylsilyle $PhCOOSiEt_3$ ($Eb_{0,9}$ = 102-3° ; m = 18,4 g ; n^{20}_D = 1,4930 ; Rdt = 45 %).

2 - le benzoate de benzyle $PhCOOCH_2Ph$ (Eb_1 = 136° ; m = 17,4 g ; n^{20}_D = 1,5682 ; Rdt : 35 %).

b) Action du benzaldéhyde sur l'anhydride benzoïque

Un mélange de 11,2 g (0,05 mole) d'anhydride benzoïque et de 5,3 g (0,05 mole) de benzaldéhyde est mis à réagir à la température ambiante, en solution dans un peu d'éther anhydre, en présence de 0,5 g de $ZnCl_2$ et avec agitation magnétique.


Perkin-Elmer 457
T%
PhCH(OCOPh)2
cm-1
3000
2000
1500
1000
OCOPh
PhCHA
OCOPh
HA
δ
ppm
8
7
6

Le mélange s'échauffe légèrement et prend très rapidement une coloration rose puis marron, et après 24 h de réaction les deux dérivés de départ ont complètement réagi. Après élimination de l'éther, nous recueillons le benzoate de benzylidène $PhCH(OCOPh)_2$ sous forme d'un produit cristallisé de point de fusion F = 60°. Le spectre infrarouge de ce dérivé présente une bande d'absorption ν C=O à 1 720 cm^{-1} et d'autres bandes à 1 820, 1 245, 1 115, 1 060, 1 025, 950, 905, 800, 755 et 765 cm^{-1} (voir p.191) ; sur le spectre R.M.N., nous observons un signal à $8,27.10^{-6}$ correspondant au proton H_A dans $PhCH_A(OCOPh)_2$. Chauffé sous 1 mm, à la température de 60°, durant 5 mn, ce dérivé présente alors dans son spectre infrarouge, de faibles bandes d'absorption ν C=O à 1 780 et 1 700 cm^{-1}, dues à l'anhydride benzoïque et au benzaldéhyde. Ceci témoigne d'une décomposition, faible néanmoins, du benzoate de benzylidène sous l'effet de la chaleur, en PhCHO et $(PhCO)_2O$.

c) Réaction du benzoate de benzylidène sur le triéthylsilane

Un mélange de 16,6 g (0,05 mole) de benzoate de benzylidène $PhCH(OCOPh)_2$ et de 11,6 g (0,1 mole) de triéthylsilane est mis à réagir, à la température ambiante, en présence de 0,5 g de chlorure de zinc. Nous observons un léger échauffement (40°) du mélange réactionnel et la réaction est terminée après 20 minutes. Nous recueillons par distillation :

1 - le benzoate de triéthylsilyle $PhCOOSiEt_3$ (Eb_1 = 98-100° ; m = 9,8 g ; n^{20}_D = 1,4933 ; Rdt = 81 %).

2 - le benzoate de benzyle $PhCOOCH_2Ph$ (Eb_1 = 132-4° ; m = 7,9 g ; n^{20}_D = 1,5676 ; Rdt = 75 %).

B - REACTIONS EFFECTUEES EN PRESENCE DE CATALYSEUR Ni/SiH

1° - Action de l'anhydride benzoïque sur le triéthylsilane

Signalons que l'opération effectuée à la température ambiante n'a donné aucun résultat. Nous avons alors mis à réagir, au reflux de $HSiEt_3$, 22,6 g (0,1 mole) de $(PhCO)_2O$ avec 30 g (0,26 mole) de triéthylsilane en présence de catalyseur au nickel Ni/SiH préparé à partir de 1 g de $NiCl_2$.

Après 14 h de reflux, nous recueillons 350 cm^3 de gaz (H_2 : 75 %, CO : 8 %), et par distillation du mélange final :

1 - une première fraction (Eb_{160} = 60-85°, m = 8,7 g) dont la chromatographie en phase gazeuse sur colonne Apièzon L 20 % permet d'établir la composition (C_6H_6 : 4 %, $HSiEt_3$: 84 %, $C_6H_5CH_3$: 12 %).

2 - une seconde fraction (Eb_{25} = 80-110° ; m = 7,6 g) constituée d'après la C.P.V. d'un mélange de triéthylbenzyloxysilane $PhCH_2OSiEt_3$ (55 %) et de benzoate de triéthylsilyle $PhCOOSiEt_3$ (45 %).

3 - une troisième fraction ($Eb_{0,6}$ = 93-95° ; m = 24,2 g ; n_D^{20} = 1,4931 ; d_4^{20} = 0,997) identifiée à l'ester silicié $PhCOOSiEt_3$ (Rdt : 70 %).

4 - une dernière fraction (m = 6,8 g) qui a été identifiée après une seconde distillation ($Eb_{0,6}$ = 160-3° ; m = 5,8 g ; n_D^{20} = 1,5067 ; d_4^{20} = 0,964) au dérivé disiloxylé de l'hydrobenzoïne $(PhCHOSiEt_3)_2$ (Rdt : 7 %).

Analyse : Ph - CH($OSiEt_3$) - CH($OSiEt_3$) - Ph $C_{26}H_{42}O_2Si_2$

Calc. %	C 70,14	H 9,89	Si 12,61
Tr.	70,36	9,85	12,63

Les spectres infrarouges enregistrés avec les appareils Perkin-Elmer 237 et 112 G montrent que ce composé est un mélange des formes érythro et thréo de composition semblable au mélange obtenu par MM. E. FRAINNET et R. BOURHIS à partir du benzaldéhyde et de $HSiEt_3$ (16, 17). Le spectre R.M.N. présente les deux signaux à $4,72.10^{-6}$ et $4,51.10^{-6}$ caractéristiques des deux formes thréo (50 %) et méso (50 %).

L'éthanolyse avec catalyse acide de ce dérivé disilicié conduit au triéthyléthoxysilane Et_3SiOEt (Eb_{25} = 59° ; n^{20}_D = 1,4138 ; d^{20}_4 = 0,815) et à un composé cristallisé (F = 109°) blanc qui a été identifié par son spectre infrarouge (pastille de Kbr) à un mélange d'hydrobenzoïne érythro et thréo.

Analyse : $C_6H_5-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-C_6H_5$ $C_{14}H_{16}O_2$

Calc. %	C	77,77	H	7,47	O	14,81
Tr.		78,20		6,86		14,89

2° - Action de l'anhydride benzoïque sur le tripropylsilane

Dans les mêmes conditions expérimentales (reflux 14 h et catalyseur Ni/SiH), 22,6 g de $(PhCO)_2O$ (0,15 mole) sont mis à réagir avec 40 g (0,25 mole) de $HSiPr_3$. Nous recueillons 480 cm^3 de gaz (H_2 : 52 %, CO : 35 %) et par distillation de la phase liquide :

1 - une première fraction (Eb_{160} = 60-65° ; m = 2,3 g) dont la composition a été établie par chromatographie en phase gazeuse (colonne Apièzon L 20 %) : benzène, 50 % toluène, 60 %.

2 - $HSiPr_3$ excédentaire (m = 10,6 g).

3 - une troisième fraction (Eb_{25} = jusqu'à 133°, m = 37 g) dosée en C.P.V. : alcoxysilane $PhCH_2OSiPr_3$ (10 %), ester silicié $PhCOOSiPr_3$ (90 %) ; une seconde distillation nous permet d'obtenir l'ester silicié à l'état pur ($Eb_{0,8}$ = 127-28° ; n^{20}_D = 1,4893 ; d^{20}_4 = 0,965 ; Rdt = 60 %).

4 - une dernière fraction ($Eb_{0,8}$ = 188-92° ; m = 8,6 g ; n_D^{20} = 1,4972 ; d_4^{20} = 0,940) constituée par le dérivé disiloxylé de l'hydrobenzoïne $(PhCHOSiPr_3)_2$ (Rdt : 11 %).

Analyse : Ph - CH($OSiPr_3$) ——— CH($OSiPr_3$) - Ph $C_{32}H_{54}O_2Si_2$

Calc. %	C	73,00	H	10,26	Si	10,65
Tr.		72,94		10,09		10,63

La méthanolyse acide de ce dérivé a conduit au tripropylméthoxysilane Pr_3SiOMe (Eb_{25} = 92-95° ; n_D^{20} = 1,4280 ; d_4^{20} = 0,838) et à un mélange d'hydrobenzoïnes (F = 102-103°) identifié également par son spectre infrarouge.

C - REACTIONS EFFECTUEES EN PRESENCE DE CATALYSEUR Ni/Et_2S

1° - Réaction de l'anhydride benzoïque sur le triéthylsilane

Nous avons mis à réagir 22,6 g (0,1 mole) de $(PhCO)_2O$ avec 30 g (0,26 mole) de $HSiEt_3$ en présence de catalyseur au nickel traité par des quantités moyennes d'Et_2S (0,3 g d'Et_2S pour 1 g de $NiCl_2$). Après 15 h de reflux, nous avons recueilli 1 400 cm^3 de gaz (hydrogène 90 %, oxyde de carbone 3 %) et par distillation de la phase liquide :

1 - le triéthylsilane excédentaire (m = 13,3 g) souillé de quelques traces de benzène.

2 - l'ester silicié $PhCOOSiEt_3$ ($Eb_{0,8}$ = 93-95° ; m = 21,3 g, n_D^{20} = 1,4931 ; Rdt = 66 %).

3 - le dérivé disilicié $(PhCHOSiEt_3)_2$ ($Eb_{0,8}$ = 188-90° ; m = 18,9 g ; n_D^{20} = 1,4975 ; Rdt = 26 %).

N.B. : Lors d'un second essai effectué en présence de catalyseur Ni/Et_2S traité par de faibles quantités d'Et_2S (0,05 g de

sulfure d'éthyle pour 1 g de $NiCl_2$), nous avons observé sur le chromatogramme, par comparaison avec celui de la réaction précédente, que le dérivé disilicié s'était formé en quantité moindre.

2° - Réaction de l'anhydride benzoïque sur le tripropylsilane

Dans les mêmes conditions opératoires, l'anhydride benzoïque (0,1 mole) réagit sur le tripropylsilane (0,25 mole) pour conduire à la formation, à côté de quelques traces de benzène :

1 - de l'ester silicié $PhCOOSiPr_3$ ($Eb_{0,8}$ = 127-29° ; m = 26,3 g ; n_D^{20} = 1,4892 ; Rdt = 52 %).

2 - du dérivé disiloxylé $(PhCHOSiPr_3)_2$ ($Eb_{0,8}$ = 188-90° ; m = 18,9 g ; n_D^{20} = 1,4975 ; Rdt = 25 %). Nous recueillons aussi 1 600 cm^3 de gaz qui sont constitués de 78 % d'hydrogène et de 6 % d'oxyde de carbone.

N.B. : A partir des mêmes composés de départ, mais en présence de catalyseur traité par de faibles quantités d'Et_2S (0,05 g de Et_2S pour 1 g de $NiCl_2$) nous avons obtenu 30 g de $PhCOOSiPr_3$ et seulement 12,4 g de dérivé de duplication $(PhCHOSiPr_3)_2$.

3° - Autre réaction

Réaction de l'anhydride benzoïque sur le triéthylbenzyloxysilane $PhCH_2OSiEt_3$

Nous avons mis à réagir, en présence de catalyseur Ni/SiH, 22,2 g (0,1 mole) de $PhCH_2OSiEt_3$ [préparé à partir de PhCHO et $HSiEt_3$ en présence de Ni/SiH (16, 17)] et 24 g (0,16 mole) d'anhydride benzoïque. Après 4 h de réaction (bain d'huile à 145°) avec agitation mécanique, nous avons recueilli par distillation :

1 - de l'ester silicié $PhCOOSiEt_3$ ($Eb_{0,6}$ = 98-100° ; m = 20 g ; n_D^{20} = 1,4932 ; d_4^{20} = 0,993 ; Rdt = 47 %).

2 - du benzoate de benzyle $PhCOOCH_2Ph$ ($Eb_{0,6}$ = 135-40° ; m = 18 g ; n_D^{20} = 1,5683 ; d_4^{20} = 1,1272 ; Rdt = 38 %).

CHAPITRE II

REACTIONS D'ANHYDRIDES DE MONOACIDES ALIPHATIQUES SUR DES TRIALCOYLSILANES

I - DONNEES EXPERIMENTALES

Comme nous l'avons annoncé précédemment, (p. 170), nous obtenons à partir des anhydrides de monoacides aliphatiques $(RCO)_2O$ et des trialcoylsilanes $HSiR'_3$, un ester silicié $RCOOSiR'_3$, quel que soit le type de catalyseur utilisé. Quant à la nature des autres dérivés formés, elle dépend, particulièrement dans le cas du catalyseur $ZnCl_2$, de la température à laquelle est effectuée la réaction.

A - REACTIONS EFFECTUEES EN PRESENCE DE $ZnCl_2$

Les premières réactions que nous ayons effectuées, l'ont été au reflux du mélange. Les résultats obtenus ne pouvant s'expliquer que par la formation de certains dérivés intermédiaires, que nous n'isolions pas dans ces conditions de température, nous avons alors réalisé ces réactions à la température ambiante. Ceci nous a permis d'isoler des dérivés que nous n'avions pas pu obtenir, dans les mêmes conditions, à partir de l'anhydride benzoïque.

1° - Réaction effectuée à la température ambiante

D'une façon générale, les anhydrides de monoacides aliphatiques $(RCO)_2O$ réagissent, en présence de $ZnCl_2$ et à la température

ambiante, sur les trialcoylsilanes $HSiR'_3$ pour conduire, après environ 120 heures, à la formation d'un ester silicié $RCOOSiR'_3$ et d'un second composé, non silicié, qui a été identifié, par ses constantes et ses caractéristiques en infrarouge et R.M.N., au diester $RCH(OCOR)_2$:

$$\underline{1} \quad 2(RCO)_2O + HSiR'_3 \xrightarrow[25°-120\ h]{ZnCl_2} RCOOSiR'_3 + RCH(OCOR)_2$$

Nous avons porté dans le tableau XXVII les rendements de ces dérivés finals obtenus à partir du triéthylsilane et des anhydrides acétiques, propioniques et butyriques.

TABLEAU XXVII

$(RCO)_2O$	$RCOOSiEt_3$	$RCH(OCOR)_2$
$(CH_3CO)_2O$	90 %	82 %
$(C_2H_5CO)_2$	87 %	80 %
$(C_3H_7CO)_2O$	90 %	83 %

Les rendements sont calculés par référence à l'équation 1.

Les diesters $RCH(OCOR)_2$ obtenus dans ces réactions sont identiques, comme nous le verrons ultérieurement (p.211), aux dérivés d'addition sur les aldéhydes aliphatiques, RCHO, des anhydrides d'acides correspondants, $(RCO)_2O$.

2° - Réaction effectuée au reflux

Les anhydrides de monoacides aliphatiques $(RCO)_2O$ réagissent, en présence de $ZnCl_2$, sur les trialcoylsilanes $HSiR'_3$, au reflux de ces derniers, pour conduire, après environ 4 heures de réaction, principalement à la formation de l'ester silicié $RCOOSiR'_3$

ainsi qu'en quantité moindre au dérivé alcoxysilicié $RCH_2OSiR'_3$, à l'ester non silicié $RCOOCH_2R$ et à des traces d'éther oxyde RCH_2OCH_2R :

$$2\ (RCO)_2O + HSiR'_3 \xrightarrow[\text{reflux}]{ZnCl_2} \begin{cases} RCOOSiR'_3 + RCH_2OSiR'_3 + RCOOCH_2R \\ + \text{(traces } RCH_2OCH_2R\text{)} \end{cases}$$

avec R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7 et R' = C_2H_5

Nous avons porté, dans le tableau XXVIII, les rendements relatifs aux quatre dérivés finals ; ils sont établis par référence à l'oxygène de l'anhydride d'acide de départ.

TABLEAU XXVIII

$(RCO)_2O$	$RCOOSiR'_3$	$RCOOCH_2R$	$RCH_2OSiR'_3$	RCH_2OCH_2R
$(CH_3CO)_2O$	60 %	21 %	7 %	traces
$(C_2H_5CO)_2O$	56 %	19 %	15 %	traces
$(C_3H_7CO)_2O$	62 %	19 %	8 %	2 %

3° - Résumé

Par réaction à la température ambiante sur les trialcoylsilanes, en présence de $ZnCl_2$, les anhydrides de monoacides aliphatiques permettent d'accéder à un ester silicié $RCOOSiR'_3$, ainsi qu'à un diester $RCH(OCOR)_2$. Nous noterons que le dérivé aromatique correspondant $PhCH(OCOPh)_2$ n'avait pu être obtenu, dans les mêmes conditions expérimentales, à partir de l'anhydride benzoïque, en raison de sa grande réactivité sur les trialcoylsilanes. Nous verrons en effet, dans l'étude du mécanisme réactionnel, que les dies-

ters aliphatiques $RCH(OCOR)_2$ sont beaucoup moins réactifs vis-à-vis des trialcoylsilanes $HSiR'_3$ que leurs homologues aromatiques.

Quand la réaction est effectuée au reflux de l'hydrogénosilane, les anhydrides aliphatiques conduisent à une série de dérivés qui rappellent ceux que nous avions obtenus, dans les mêmes conditions, à partir de chlorures de monoacides aliphatiques (voir p. 127).

B - REACTIONS EFFECTUEES EN PRESENCE DE CATALYSEUR Ni/SiH

1° - Réaction effectuée à la température ambiante

Nous avons mis à réagir, à la température ambiante, l'anhydride butyrique $(C_3H_7CO)_2O$ sur le triéthylsilane $HSiEt_3$ en présence de catalyseur Ni/SiH.

La réaction est suivie, en infrarouge, par l'affaiblissement puis la disparition de la bande d'absorption $\nu C{=}O$ à 1800 cm^{-1} de l'anhydride d'acide. L'anhydride n'a complètement réagi qu'après environ 400 heures et nous obtenon en fin de réaction essentiellement du butyrate de triéthylsilyle $PrCOOSiEt_3$ et le triéthylbutoxysilane $BuOSiEt_3$. De très faibles quantités d'oxyde de butyle BuOBu et de butyrate de n-butyle PrCOOBu sont aussi identifiées par chromatographie en phase vapeur.

$$2\ (PrCO)_2O + HSiEt_3 \xrightarrow[400\ h/25°]{Ni/SiH} \begin{cases} PrCOOSiEt_3\ (66\ \%) + BuOSiEt_3\ (24\ \%) \\ + \text{traces (BuOBu, PrCOOBu)} \end{cases}$$

Une étude en R.M.N., effectuée au cours de la réaction afin d'identifier éventuellement le diester $PrCH_A(OCOPr)_2$ par le triplet à $6{,}7.10^{-6}$ du proton H_A, n'a donné aucun résultat.

2° - Réaction effectuée au reflux

Au reflux de l'hydrogénosilane, les anhydrides de monoacides aliphatiques $(RCO)_2O$ conduisent, en présence de catalyseur Ni/SiH à la formation des deux types de composés, ester silicié et alcoxysilane, dont nous avions déjà observé la formation dans le cas de la réaction réalisée avec l'anhydride butyrique à la température ambiante.

La réaction est cette fois-ci terminée après environ 6 heures de chauffage au reflux et les rendements en ester silicié sont améliorés (Rdt = 80 %) au détriment, semble-t'il, du rendement en dérivé alcoxysilicié (Rdt = 12 %). D'autre part, nous observons au cours de la réaction effectuée suivant ce mode opératoire, un dégagement gazeux d'environ 1 000 cm^3 (pour 0,1 mole d'anhydride de départ) constitué d'un mélange d'hydrocarbures saturés et insaturés, d'hydrogène et d'oxyde de carbone :

$$\underline{4} \quad (RCO)_2O + HSiR'_3 \xrightarrow[\text{reflux}\ 6\ h.]{Ni/SiH} \begin{cases} RCOOSiR'_3 \ (80\ \%) + RCH_2OSiR'_3 \ (10\ \%) \\ + \text{gaz (C.saturés, insaturés, CO, } H_2) \end{cases}$$

avec R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, et R' = C_2H_5

C.saturés (pour R = C_nH_{2n+1}) : C_nH_{n+2}, $C_{n+1}H_{2n+4}$

$C_{n-1}H_{2n}$, $C_{n-2}H_{2n-2}$

C.insaturés : C_nH_{2n}, $C_{n+1}H_{2n+2}$, $C_{n-1}H_{2n-2}$

avec n = 1 à 3

3° - Résumé

Les résultats que nous avons obtenus, en présence de catalyseur Ni/SiH apparaissent différents de ceux obtenus avec $ZnCl_2$, particulièrement lorsque la réaction est effectuée à la température ambiante. Le diester qui était, en effet, isolé dans le cas de la catalyse par $ZnCl_2$, n'est pas, cette fois-ci, avec Ni/SiH, observé dans les produits de la réaction.

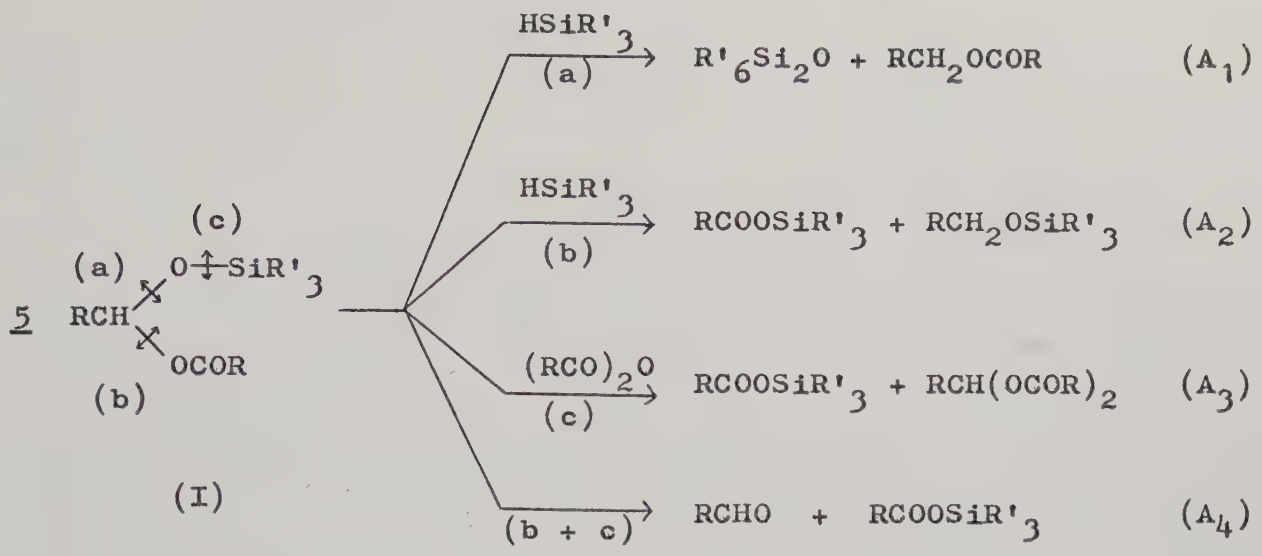
Par contre, quand la réaction est effectuée au reflux, les résultats obtenus en présence des deux catalyseurs sont moins différents.

DISCUSSION

Nous noterons, tout d'abord, que les résultats obtenus avec les anhydrides d'acides aliphatiques diffèrent notablement de ceux observés avec l'anhydride benzoïque (p. 171). En particulier, nous observons, cette fois, en présence de $ZnCl_2$, contrairement au cas de $(PhCO)_2O$, la formation d'un diester $RCH(OCOR)_2$. Nous envisagerons les diverses possibilités d'évolution déjà vues dans le cas de l'anhydride benzoïque, mais en soulignant toutefois celles qui sont permises ou non suivant le type de catalyseur utilisé et suivant les résultats expérimentaux observés.

A - EVOLUTION (A) DEBUTANT PAR UNE REACTION D'ADDITION

Selon l'hypothèse que nous avons envisagée dans le cas de $(PhCO)_2O$, le dérivé intermédiaire (I) résultant d'une additon de $HSiR'_3$ sur une liaison C=O de $(RCO)_2O$, pourrait ensuite, comme cela est schématisé ci-après, soit réagir sur l'un ou l'autre des deux dérivés de départ, soit se décomposer rapidement en aldéhyde et en ester silicié.



Nous allons voir, ci-après, les possibilités d'intervention de ces différentes évolutions, en fonction du catalyseur utilisé.

1° - Catalyse par $ZnCl_2$

En présence d'un tel catalyseur nous avons obtenu, à la température ambiante, à partir de $(RCO)_2O$ (réaction 1) de l'ester silicié $RCOOSiR'_3$ et un diester $RCH(OCOR)_2$.

L'absence de siloxane R'_6Si_2O et d'alcoxysilane $RCH_2OSiR'_3$ dans les produits de cette réaction, n'est pas en faveur de l'intervention, à cette température, des deux évolutions (A_1) et (A_2). En effet, dans le cas d'une intervention de l'évolution (A_1) nous devrions trouver, en fin de réaction, du siloxane R'_6Si_2O car ce dérivé n'est pas scindé, à la température ambiante, par les anhydrides d'acides (21) ; quant à l'évolution (A_2) si elle intervenait, elle conduirait d'après le schéma précédent à l'alcoxysilane $RCH_2OSiR'_3$. Or nous ne récupérons, dans la réaction 1, ni siloxane, ni alcoxysilane.

Par contre, dans le cas de l'évolution (A_3), la formation des deux composés $RCOOSiR'_3$ et $RCH(OCOR)_2$ semblerait être, a priori, en faveur de son intervention.

En résumé, nous ne pouvons finalement retenir du mécanisme d'addition (A) que les évolutions (A_3) et (A_4), celle-ci nous ramenant au stade de l'évolution (S) que nous envisagerons plus loin.

2° - Catalyse par Ni/SiH

En présence de ce catalyseur, la réaction de $(RCO)_2O$ avec $HSiR'_3$ conduit (voir p.200), à la température ambiante ou au reflux, principalement à de l'ester $RCOOSiR'_3$ et à de l'alcoxysilane $RCH_2OSiR'_3$.

Ces résultats nous ont conduit à rejeter l'évolution (A_1) car nous savons que le siloxane, qui se formerait suivant cette évolution, ne peut pas être scindé par l'anhydride d'acide en présence de Ni/SiH ; or nous n'obtenons pas de siloxane dans les produits de la réaction globale.

Par contre, l'évolution (A_2) rend compte de la formation des deux principaux dérivés obtenus en présence de Ni/SiH, l'ester silicié et l'alcoxysilane.

Il n'en est pas de même de l'évolution (A_3) ; en effet cette évolution conduirait à la formation d'un diester d'alcoylidène qui, à la température ambiante, ne réagit pas, comme nous l'avons vérifié sur $HSiR_3$, et qui n'a pas été recueilli dans les produits finals de la réaction globale 3.

On est finalement conduit à n'envisager, à partir du dérivé d'addition (I), dans la mesure où il se formerait, que l'intervention des évolutions (A_2) et (A_4) ; celle-ci conduirait à la formation d'aldéhyde et d'ester silicié. Nous nous reporterons dans cette hypothèse, à l'étude des réactions secondaires, décrites ci-après, qui peuvent intervenir à partir de l'aldéhyde transitoire RCHO.

B - EVOLUTION (S) DEBUTANT PAR UNE REACTION DE SCISSION

L'intervention de l'évolution (S) sera, ici aussi, envisagée en fonction du type de catalyseur utilisé, $ZnCl_2$ ou Ni/SiH, en raison des résultats différents obtenus avec ces catalyseurs.

1° - Catalyse par $ZnCl_2$

La scission de l'anhydride d'acide pourrait être déclanchée suivant ce que nous avons vu dans le cas de $(PhCO)_2O$ par la formation d'un complexe intermédiaire favorisant la réaction de substitution :

$$\underline{8} \quad (RCO)_2O \xrightarrow{ZnCl_2} RCO\left[RCOOZnCl_2\right]^{\ominus} \xrightarrow{H\text{-}SiR'_3} RCHO + RCOOSiR'_3$$

L'aldéhyde pourrait ensuite réagir sur les dérivés de départ, $HSiR'_3$ (évolution S_1) et $(RCO)_2O$, (évolution S_2) comme nous l'indiquons dans le schéma suivant :

$$\underline{2} \quad RCHO \xrightarrow[(S_1)]{HSiR'_3} RCH_2OSiR'_3 \xrightarrow{ZnCl_2} R'_6Si_2O + RCH_2OCH_2R$$

$$\underline{10} \quad RCHO \xrightarrow[(S_2)]{(RCO)_2O} RCH(OCOR)_2$$

Nous avons déjà vu, (p.134), que les aldéhydes aliphatiques RCHO réagissaient facilement, en présence de $ZnCl_2$, sur les trialcoylsilanes, $HSiR_3$, même à la température ambiante (25). Quant aux additions des anhydrides d'acides sur les aldéhydes aliphatiques, elles ont été réalisées par plusieurs auteurs en présence de catalyseurs tels que BF_3, H_2SO_4, les acides borique et oxalique (75, 76, 77). De notre côté, nous avons observé (voir p. 215) que le dérivé d'addition $RCH(OCOR)_2$ pouvait aussi s'obtenir très facilement en présence de $ZnCl_2$; le mélange équimoléculaire d'aldéhyde et d'anhydride s'échauffe dès l'addition du catalyseur et conduit en quelques minutes avec un rendement d'environ 80 % au diester $RCH(OCOR)_2$.

Les deux évolutions (S_1) et (S_2) pourraient, semble-t'il, intervenir dans nos réactions. Dans le cas de l'évolution (S_1), l'alcoxysilane formé pourrait ensuite réagir sur l'anhydride d'acide (21)

suivant la réaction 11 ; cette réaction se fait facilement à la température ambiante (voir p.216) et conduit à l'ester $RCOOCH_2R$ qui pourrait ensuite redonner, par réaction sur $HSiR'_3$, de l'alcoxysilane ainsi qu'un peu de siloxane et d'éther oxyde suivant la réaction 12. Nous avons vérifié que cette réaction (12) réalisée au reflux par M. M.PAUL (46), pouvait également s'effectuer à la température ambiante.

$$\underline{11} \quad RCH_2OSiR'_3 + (RCO)_2O \xrightarrow{ZnCl_2} RCOOSiR'_3 + RCOOCH_2R$$

$$\underline{12} \quad RCOOCH_2R + HSiR'_3 \xrightarrow{ZnCl_2} RCH_2OSiR'_3 + R'_6Si_2O + RCH_2OCH_2R$$

Dans le cas de l'évolution (S_2), le diester d'alcoylidène a la possibilité de réagir, comme nous l'avons vérifié (p.215), sur $HSiR'_3$. Toutefois cette réaction (13) est très lente à la température ambiante (durée : 30 jours, voir p.215) et ne peut donc intervenir que dans des proportions négligeables dans la réaction globale, lorsque celle-ci est effectuée à cette température. Par contre elle se fait rapidement, au reflux du trialcoylsilane suivant le schéma :

$$\underline{13} \quad RCH(OCOR)_2 + HSiR'_3 \xrightarrow[\text{reflux}]{ZnCl_2} \begin{cases} RCOOCH_2R + RCOOSiR'_3 \\ \underline{14} \;\downarrow HSiR'_3 \\ RCH_2OSiR'_3 + RCH_2OCH_2R + R'_6Si_2O \end{cases}$$

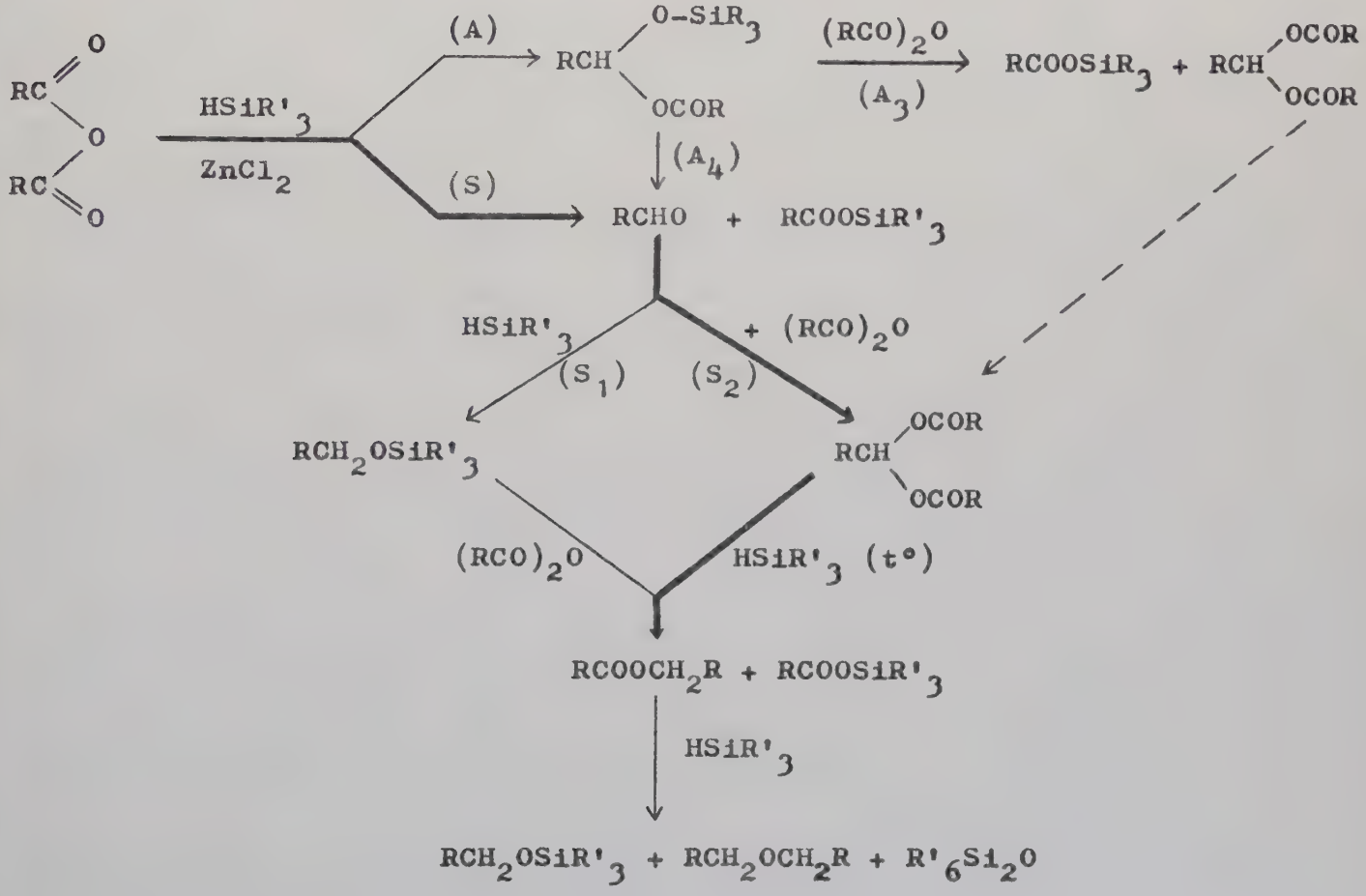
En résumé, l'examen de ces différents résultats montre que dans le cas d'une intervention de l'évolution (S_1), nous devrions recueillir en fin de réaction, à la température ambiante, de l'ester silicié (suivant 11) et un mélange d'alcoxysilane, de siloxane et d'éther (d'après 12), ce qui n'est pas le cas comme l'indique la réaction globale 1. Par contre, l'évolution (S_2) peut rendre compte des résultats obtenus à partir des anhydrides d'acides aliphatiques, que la réaction soit effectuée à la température ambiante ou au reflux.

La transformation très lente du diester $RCH(OCOR)_2$, à la température ambiante, explique que nous ayons pu isoler ce dérivé ; ce résultat est nettement en faveur d'une intervention de l'évolution (S_2) et nous l'avons retenu, pour cette raison, comme étant la plus probable.

Dans le tableau XXIX suivant, nous avons schématisé les diverses évolutions possibles de la réaction, tout en soulignant par un trait plus épais l'évolution (S_2).

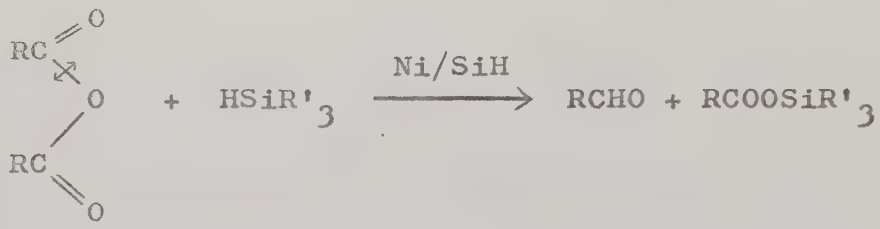
TABLEAU XXIX

Catalyse par $ZnCl_2$



2° - Catalyse par Ni/SiH

En présence d'un tel catalyseur, nous avons envisagé dans le cas de l'anhydride benzoïque (p.186) que la scission de la liaison C-O pouvait se faire, sous l'action de $HSiR'_3$, au niveau du catalyseur, en conduisant à de l'aldéhyde et à de l'ester silicié suivant le schéma :



Nous avons également mentionné (p.186) que la scission homolytique, conduisant à la formation d'un radical acyle intermédiaire, ne pouvait intervenir que difficilement dans le cas des anhydrides d'acides. Nous schématiserons dans le tableau XXX (page ci-contre) les étapes successives pouvant intervenir, en présence de Ni/SiH à partir d'un anhydride d'acide $(RCO)_2O$ et d'un trialcoylsilane $HSiR_3$; les réactions secondaires considérées sont expliquées ci-après :

(1) Dans la mesure où il se forme un peu de radical acyle $R\dot{C}O$, sa décarbonylation ne peut être que faible en raison du caractère encore plus instable du radical $\dot{R}$ auquel elle conduirait.

(2) De même que dans le cas de $(PhCO)_2O$, le catalyseur Ni/SiH ne catalyse pas l'addition des anhydrides d'acides aliphatiques sur les aldéhydes, contrairement au chlorure de zinc. L'évolution (S_2) ne peut donc pas intervenir en présence de Ni/SiH.

(3) L'addition de $HSiR'_3$ sur RCHO en présence de Ni/SiH se fait (82) au niveau du catalyseur et conduit principalement, selon (17), à l'alcoxysilane $RCH_2OSiR'_3$.

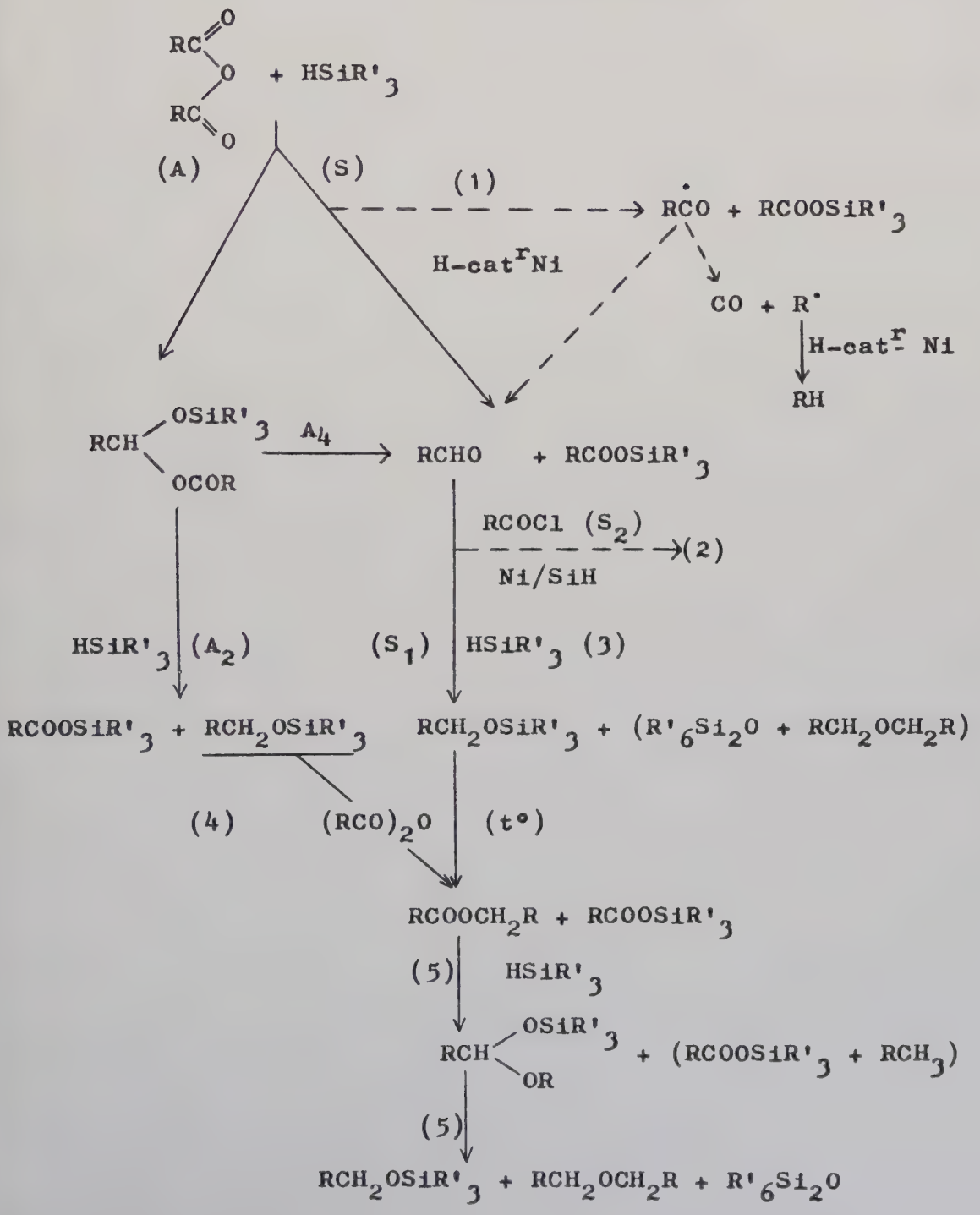
(4) Nous avons vérifié, dans le cas de $BuOSiEt_3$ et de $(PrCO)_2O$, que cette réaction, très lente à la température ambiante,

se faisait par contre facilement par chauffage du mélange réactionnel (voir p.218).

(5) Cette réaction a déjà été envisagée dans un chapitre précédent (p.206).

TABLEAU XXX

Catalyseur Ni/SiH



L'évolution (S_1) peut rendre compte à partir de l'aldéhyde transitoire RCHO, de tous les dérivés obtenus, en présence de Ni/SiH, dans les réactions des anhydrides d'acides $(RCO)_2O$, avec les trialcoylsilanes $HSiR'_3$. Nous l'avons retenu comme étant le mécanisme réactionnel le plus probable.

III - PARTIE EXPERIMENTALE

A - REACTIONS EFFECTUEES EN PRESENCE DE $ZnCl_2$

Dans toutes les réactions effectuées à partir de $(RCO)_2O$ et de $HSiEt_3$, le catalyseur $ZnCl_2$ se solubilisait dans la solution ; le mélange réactionnel final a donc toujours été distillé en présence du catalyseur.

1° - Réaction effectuée à la température ambiante

a) Action de l'anhydride acétique sur le triéthylsilane

L'anhydride acétique (0,1 mole) est mis à réagir, à la température ambiante sur le triéthylsilane (0,25 mole) en présence de 1 g de $ZnCl_2$. Le mélange est agité au moyen d'un agitateur magnétique durant 100 heures. L'évolution de celle-ci est suivie en repérant la disparition, en infrarouge, de la bande d'absorption $\nu C{=}O$ à 1 825 cm^{-1} de $(CH_3CO)_2O$. Le triéthylsilane excédentaire est éliminé par distillation sous 1 mmHg afin de limiter le plus possible tout chauffage du mélange réactionnel en sa présence. Nous distillons ensuite une seule fraction (Eb_{25} = 65-75° ; m = 17 g) qui est piégée dans un mélange de carboglace-acétone, et dont la composition nous est fournie par la C.P.V. sur colonne Apiézon L 20 % (voir p. 11), ($CH_3COOSiEt_3$: 52 %, $CH_3CH(OCOCH_3)_2$: 48 %). Une seconde distillation au moyen d'une colonne à bande tournante Verre et Technique nous a permis d'isoler :

1 - le diacétate d'éthylidène $CH_3CH(OCOCH_3)_2$ (Eb_{25} = 65-66° ; m = 2 g ; n_D^{20} = 1,4000 ; Rdt = 82 %).

2 - l'ester silicié $CH_3COOSiEt_3$ (Eb_{25} = 77-78° ; m = 1,3 g ; n_D^{20} = 1,4195 ; Rdt = 80 %).

Le spectre infrarouge du diester $CH_3CH(OCOCH_3)_2$ est identique à celui du dérivé d'addition obtenu à partir de CH_3CHO et de $(CH_3CO)_2O$. Il présente une bande d'absorption intense $\nu C{=}O$ à 1 760 cm^{-1}. Sur le spectre R.M.N. nous observons un quadruplet centré à $6,72.10^{-6}$ attribuable au proton H_A dans $CH_3CH_A(OCOCH_3)_2$.

b) Action de l'anhydride propionique sur le triéthylsilane

Nous avons mis à réagir, dans les mêmes conditions, de l'anhydride propionique $(EtCO)_2O$ (0,1 mole) avec du triéthylsilane (0,25 mole) en présence de 1 g de $ZnCl_2$. Après 124 heures de réaction, suivie en infrarouge d'une façon analogue à la précédente, nous recueillons, par distillation :

1 - le triéthylsilane excédentaire (sous 1 mm Hg).

2 - une fraction (Eb_{25} = 83-110° ; m = 16,8 g) dont la composition est établie en C.P.V. sur colonne Apièzon L 20 % ; ester silicié $EtCOOSiEt_3$ (47 %), diacétate de propylidène $EtCH(OCOEt)_2$ (45 %).

Une seconde distillation nous permet d'isoler 2,3 g de propionate de triéthylsilyle $EtCOOSiEt_3$ (Eb_{25} = 85-87° ; n_D^{20} = 1,4223 ; Rdt = 87 %) et 3,1 g de diester $EtCH(OCOEt)_2$ (Eb_{25} = 105-107° ; n_D^{20} = 1,4110 ; Rdt = 80 % ; en infrarouge $\nu C{=}O$ à 1 760 cm^{-1} ; en R.M.N. un triplet centré à $6,67.10^{-6}$ attribué à H_A dans $EtCH_A(OCOEt)_2$).

c) Action de l'anhydride butyrique sur le triéthylsilane

De la même manière, on fait réagir l'anhydride butyrique $(PrCO)_2O$ (0,15 mole) sur $HSiEt_3$ (0,2 mole) en présence de 1 g de $ZnCl_2$, durant 120 h (réaction suivie en infrarouge). Après élimination de $HSiEt_3$ excédentaire (sous 1 mm Hg), on recueille :

1 - du butyrate de triéthylsilyle $PrCOOSiEt_3$ (Eb_{25} = 100° ; m = 13,8 g ; n_D^{20} = 1,4251 ; Rdt = 90 %).

2 - du diacétate de butylidène $PrCH(OCOPr)_2$ ($Eb_{0,8}$ = 100-102° ; m = 14 g ; n_D^{20} = 1,4192 ; Rdt = 83 % ; en infrarouge $\nu C{=}O$ à 1 760 cm^{-1} ; en R.M.N. un triplet centré à $6,75.10^{-6}$ attribué à H_A dans $PrCH_A(OCOPr)_2$).

2° - Réactions effectuées au reflux

a) Action de l'anhydride acétique sur le triéthylsilane

Nous avons chauffé au reflux durant 4 heures, 0,1 mole d'anhydride acétique et 0,25 mole de triéthylsilane en présence de 0,8 g de $ZnCl_2$ (réaction suivie en infrarouge). Nous recueillons, ensuite, par distillation :

1 - une première fraction (Eb_{760} = 75-120° ; m = 15,2 g) composée, d'après les données de C.P.V. (colonne silicone 20 %) par MeCOOEt (22 %), $HSiEt_3$ (78 %).

2 - une seconde fraction (Eb_{25} = 48-80° ; m = 19,3 g) que nous avons analysé de la même façon que précédemment : triéthyléthoxysilane $EtOSiEt_3$ (18 %), acétate de triéthylsilyle $MeCOOSiEt_3$ (82 %). Une seconde distillation de cette fraction a conduit à l'ester pur (Eb_{25} = 73-74° ; m = 10 g ; n^{20}_D = 1,4193 ; Rdt = 60 %).

Nous noterons qu'en cours de réaction, après 1 heure de chauffage, nous avons identifié le diester intermédiaire $MeCH(OCOMe)_2$, par infrarouge (ν C=O à 1 760 cm^{-1}) et par chromatographie en phase vapeur.

b) Action de l'anhydride propionique sur le triéthylsilane

Dans les mêmes conditions expérimentales, 0,1 mole d'anhydride propionique $(EtCO)_2O$ sont mis à réagir, durant 4 heures, en présence de 1 g de $ZnCl_2$, sur le triéthylsilane (0,25 mole). Nous distillons après réaction (disparition en infrarouge de la bande d'absorption ν C=O à 1 820 cm^{-1} de $(EtCO)_2O$:

1 - une première fraction (Eb_{60} = jusqu'à 90° ; m = 17,1 g) ; par chromatographie en phase vapeur, sur colonne de silicone 20 %, on trouve : PrOPr (traces), $HSiEt_3$ (80 %), EtCOOPr (20 %). Une seconde distillation de cette fraction nous donne 0,8 g de propionate de n-propyle contenant encore des traces de triéthylsilane (Eb_{760} = 120° ; n^{20}_D = 1,3937).

2 - une seconde fraction (Eb_{25} = 65-92° ; m = 20,5 g) identifiée par chromatographie en phase vapeur (colonne Apièzon L 20 %) à un mélange de triéthylpropoxysilane Et_3SiOPr (23 %) et de propionate de triéthylsilyle $EtCOOSiEt_3$ (77 %). Une seconde distillation donne, après élimination des têtes, l'ester silicié pur (Eb_{25} = 87-89° ; m = 12,4 g ; n_D^{20} = 1,4221 ; Rdt = 56 %).

c) Action de l'anhydride butyrique sur le triéthylsilane

On fait réagir de la même manière 0,1 mole d'anhydride butyrique $(PrCO)_2O$ sur 0,25 mole de triéthylsilane en présence de 1 g de $ZnCl_2$; après 4 heures de reflux, (réaction suivie en infrarouge), nous distillons :

1 - le triéthylsilane excédentaire (m = 11,8 g).

2 - une fraction (Eb_{25} = 36-80° ; m = 4,9 g) constituée, d'après la C.P.V. sur colonne silicone 20 %, d'oxyde de butyle BuOBu (14 %) et de butyrate de n-butyle (86 %). Ce dernier est isolé au cours d'une seconde distillation (Eb_{25} = 70-72° ; m = 3 g ; n_D^{20} = 1,4047 ; Rdt = 19 %.

3 - une troisième fraction (Eb_{25} = 81-110° ; m = 24,6 g) identifiée par chromatographie en phase vapeur (colonne Apièzon L 20 %) à un mélange de triéthylbutoxysilane Et_3SiOBu (20 %) et de butyrate de triéthylsilyle $PrCOOSiEt_3$ (80 %). Ce dernier a pu être isolé après une seconde distillation, (Eb_{25} = 100-102° ; m = 10,2 g ; n_D^{20} = 1,4251 ; Rdt = 62 %).

3° - Réactions intermédiaires

a) Action de l'éthanal sur l'anhydride acétique

CH_3CHO (0,1 mole) est ajouté sur $(CH_3CO)_2O$ pris en excès (0,15 mole) en présence de 0,2 g de $ZnCl_2$; la réaction est très vive dès l'addition du catalyseur et le mélange prend une couleur

marron foncé. Après quelques minutes nous décantons le catalyseur et nous isolons ensuite par distillation le diacétate d'éthylidène $MeCH(OCOMe)_2$, (Eb_{30} = 77° ; m = 10 g ; n_D^{20} = 1,3998). Le spectre infrarouge de ce composé présente des bandes intenses à 1 760 (ν C=O), 1 375, 1 250, 1 215, 1 105, 1 075, 1 110, 950 et 810 cm^{-1} ; en R.M.N. on observe un quadruplet centré à $6,72.10^{-6}$, un singulet à 2.10^{-6}, et un doublet à $1,4.10^{-6}$ qui sont attribués respectivement à H^a, H^b et H^c dans $CH_3^c CH^a(OCOCH^b{}_3)_2$.

b) Action du propanal sur l'anhydride propionique

Avec les mêmes quantités molaires que précédemment, nous avons obtenu à partir de EtCHO, $(EtCO)_2O$ et $ZnCl_2$, le dérivé d'addition $EtCH(OCOEt)_2$, (Eb_1 = 63-64° ; m = 12 g ; n_D^{20} = 1,4105), en infrarouge ν C=O à 1 760 cm^{-1} ; en R.M.N. un triplet centré à $6,67.10^{-6}$ attribuable à H_A dans $EtCH_A(OCOEt)_2$.

c) Action du butanal sur l'anhydride butyrique

PrCHO (0,1 mole) est mis à réagir sur $(PrCO)_2O$ en présence de 0,2 g de $ZnCl_2$. La réaction conduit, en quelques minutes, au dérivé d'addition $PrCH(OCOPr)_2$ ($Eb_{0,8}$ = 100-102° ; m = 15 g ; n_D^{20} = 1,4190) ; en infrarouge, ν C=O à 1 760 cm^{-1} ; en R.M.N., un triplet centré à $6,7.10^{-6}$ attribuable à H_A dans $PrCH_A(OCOPr)_2$.

d) Action du diacétate de butylidène sur le triéthylsilane

Nous avons mis à réagir à la température ambiante, en présence de 0,5 g de $ZnCl_2$ et avec agitation magnétique, 11,5 g (0,05 mole) du diester $PrCH(OCOPr)_2$ avec 19,5 g (0,17 mole) de triéthylsilane. La réaction est très lente et elle est suivie en infrarouge par la disparition de la bande d'absorption ν C=O à 1 760 cm^{-1} du diester. La réaction est terminée après 30 jours. Nous distillons :

1 - l'excès de triéthylsilane (m = 3 g).

2 - une fraction (Eb_{25} = 35-60° ; m = 4 g) constituée d'oxyde de butyle BuOBu (25 %) et de butyrate de n-butyle PrCOOBu (60 %).

3 - une fraction plus importante (Eb_{25} = 75-110° ; m = 22 g) ; par chromatographie en phase vapeur, sur colonne Apièzon L 20 %, on trouve qu'elle est constituée par 60 % de triéthylbutoxysilane $BuOSiEt_3$ et par 40 % de butyrate de triéthylsilyle $PrCOOSiEt_3$.

Au reflux, la réaction effectuée à partir des mêmes quantités de produits est terminée après environ 1 heure. Nous recueillons par distillation les mêmes composés finals que précédemment, mais avec des pourcentages différents. La première fraction (Eb_{25} = 36-60° ; m = 9 g) est constituée d'oxyde de butyle (30 %) et de butyrate de n-butyle (60 %). La seconde fraction (Eb_{25} = 75-112° ; m = 16,2 g) est formée du dérivé alcoxysilicié $BuOSiEt_3$ (44 %) et de l'ester silicié $PrCOOSiEt_3$ (56 %).

e) Action du triéthylbutoxysilane sur l'anhydride butyrique

Le mélange de 9,4 g de $BuOSiEt_3$ (0,05 mole) et de 7,9 g de $(PrCO)_2O$ (0,05 mole) est mis à réagir à la température ambiante, en présence de 0,5 g de $ZnCl_2$. La solution est agitée au moyen d'un agitateur magnétique et nous suivons la réaction, en infrarouge, par la disparition de la bande d'absorption ν C=O à 1 820 cm^{-1} de $(PrCO)_2O$. La réaction est terminée après 30 minutes et la distillation donne :

1 - PrCOOBu (Eb_{25} = 71-73° ; m = 6 g ; n_D^{20} = 1,4049 ; Rdt = 82 %).

2 - $PrCOOSiEt_3$ (Eb_{25} = 102-105° ; m = 7,7 g ; n_D^{20} = 1,4251 ; Rdt = 73 %).

B - REACTIONS EFFECTUEES EN PRESENCE DE CATALYSEUR Ni/SiH

1° - Réaction effectuée à la température ambiante

a) Action de l'anhydride butyrique sur le triéthylsilane

15,8 g (0,1 mole) de $(PrCO)_2O$ sont mis à réagir, à la température ambiante, avec 29 g (0,25 mole) de triéthylsilane, en présence de catalyseur Ni/SiH préparé à partir de 1 g de $NiCl_2$. La réaction est suivie en infrarouge par la disparition de la bande d'absorption ν C=O à 1 820 cm^{-1} de $(PrCO)_2O$; l'anhydride d'acide a totalement réagi après 400 heures. Nous recueillons, par distillation :

1 - une première fraction (Eb_{25} = jusqu'à 80° ; m = 13,8 g) contenant principalement $HSiEt_3$ excédentaire et des traces d'oxyde de butyle BuOBu et de butyrate de n-butyle PrCOOBu.

Une seconde fraction (Eb_{25} = 81-110° ; m = 35 g) constituée, d'après les données de chromatographie en phase vapeur, par le triéthylbutoxysilane $BuOSiEt_3$ (40 %) et par l'ester silicié $PrCOOSiEt_3$ (60 %).

2° - Réactions effectuées au reflux

a) Action de l'anhydride acétique sur le triéthylsilane

Nous avons porté au reflux, durant 6 heures, un mélange de 5,5 g (0,05 mole) d'anhydride acétique et de 20,6 g de triéthylsilane en présence de catalyseur Ni/SiH préparé à partir de 1 g de $NiCl_2$. Nous recueillons 350 cm^3 de gaz que nous dosons et identifions au moyen d'un appareil Hermann Moritz et en C.P.V., sur colonne Perkin Elmer I, et J : hydrogène : 15 %, CH_4 et C_2H_6 : 65 %, C_2H_4 : 5 %. La distillation du mélange final donne, après élimination du triéthylsilane excédentaire (m = 9,1 g), une fraction (Eb_{25} = 30-80° ; m = 17,3 g) formée d'un mélange de trois composés dont les deux premiers sont difficilement séparables par distillation. En chromatographie en phase vapeur, on trouve : $ClSiEt_3$ dû à la réduction de $NiCl_2$ (8 %), $EtOSiEt_3$ (27 %), $MeCOOSiEt_3$ (65 %). Une seconde distillation de cette fraction nous a permis d'isoler 4,3 g d'ester silicié (Eb_{25} = 72-74° ; n_D^{20} = 1,4197).

b) Action de l'anhydride propionique sur le triéthylsilane

Nous avons mis à réagir, dans les mêmes conditions, $(EtCO)_2O$, (0,1 mole) avec $HSiEt_3$ (0,13 mole). Après 6 heures de reflux, nous recueillons 1 100 cm^3 de gaz que nous dosons et identifions, comme dans le cas précédent au moyen d'un appareil Hermann Moritz et en C.P.V. : hydrogène : 35 % ; CH_4, C_2H_6 et C_3H_8 : 27 % ; C_2H_4 : 22 % ; CO : 12 %. La distillation de la phase liquide donne, après élimination de $HSiEt_3$ et de $ClSiEt_3$, une fraction (Eb = 66-90° ; m = 30,3 g) formée de deux dérivés, le triéthylpropoxysilane Et_3SiOPr et le propionate de triéthylsilyle $EtCO_2SiEt_3$. La chromatographie en phase vapeur donne respectivement pour ces deux dérivés les pourcentages de 25 % et 75 %. Nous avons obtenu par une seconde distillation l'ester silicié pur (Eb_{25} = 85-86° ; m = 12,4 g ; n^{20}_D = 1,4221).

c) Action de l'anhydride butyrique sur le triéthylsilane

L'anhydride butyrique $(PrCO)_2O$ (9,48 g, 0,06 mole) est mis à réagir, de la même manière, sur le triéthylsilane (19,3 g (0,16 mole). L'analyse du gaz recueilli (470 cm^3) a été effectuée comme dans le cas précédent, au moyen d'un appareil Hermann-Moritz et par chromatographie en phase vapeur (CH_4, C_2H_6, C_3H_8 et C_4H_{10}, 42 % ; C_2H_4, C_3H_6 et butène-2, 18 % ; H_2, 35 % ; CO, 4,6 ù). Nous distillons la phase liquide et obtenons $HSiEt_3$ excédentaire et $ClSiEt_3$ (dû à la réduction de $NiCl_2$), puis une fraction (Eb_{25} = 70-110° ; m = 19,5 g) constituée de $BuOSiEt_3$ (30 %) et de $PrCOOSiEt_3$ (70 %). Cet ester est ensuite isolé par une seconde distillation (Eb_{25} = 104-106° ; m = 7,8 g ; n^{20}_D = 1,4252).

3° - Réaction secondaire

a) Action du triéthylbutoxysilane sur l'anhydride butyrique

Un mélange de 4,7 g de $BuOSiEt_3$ (0,05 mole) et de 4 g de $(PrCO)_2O$ est chauffé, durant 45 minutes, à 130°, en présence de catalyseur Ni/SiH préparé à partir de 0,5 g de $NiCl_2$. Par distillation nous recueillons :

1 - du butyrate de n-butyle PrCOOBu (Eb_{25} = 70-73° ; m = 2,8 g ; n^{20}_D = 1,4050 ; Rdt = 78 %).

2 - du butyrate de triéthylsilyle $PrCOOSiEt_3$ (Eb_{25} = 103-105° ; m = 3,6 g ; n^{20}_D = 1,4253 ; Rdt = 76 %). Ces deux dérivés ont également été identifiés par leur spectre infrarouge.

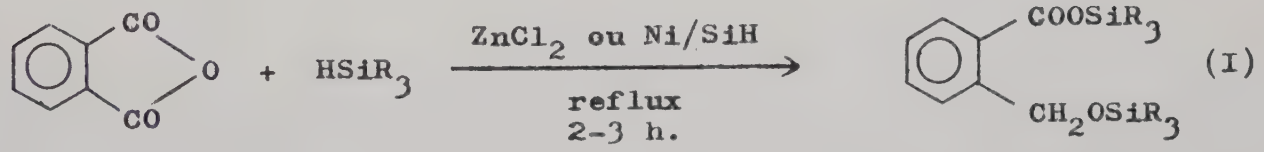
N.B. A la température ambiante, la réaction est très lente ; après 48 heures, les bandes d'absorption ν C=O à 1 820 et 1 750 cm^{-1} de $(PrCO)_2O$ sont encore intenses et seul un épaulement à 1 725 cm^{-1}, de faible intensité, indique la présence de faibles quantités de $PrCOOSiEt_3$.

CHAPITRE III

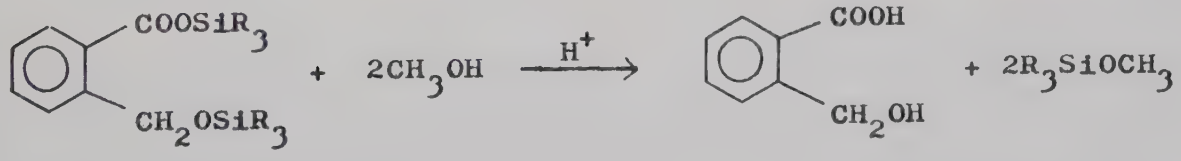
REACTION DE L'ANHYDRIDE PHTALIQUE SUR DES TRIALCOYLSILANES

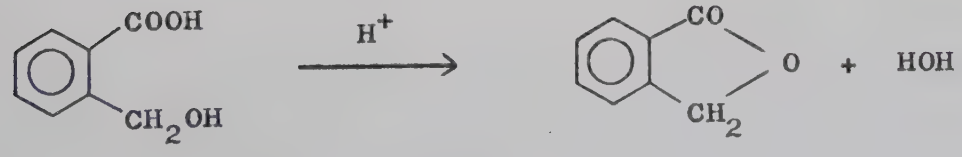
I - DONNEES EXPERIMENTALES

Nous avons fait réagir l'anhydride phtalique sur des trialcoylsilanes $HSiR_3$ en présence des catalyseurs $ZnCl_2$ et Ni/SiH (11). Dans les deux cas, nous avons obtenu, après environ 2 à 3 heures de reflux, un composé qui a été identifié, par ses constantes physiques, au dérivé bis-trialcoylsiloxylé de l'acide méthylol-2-benzoïque (I) :



La méthanolyse acide de ce dérivé disilicié conduit au phtalide et à l'hexaéthyldisiloxane, suivant la série de réactions :



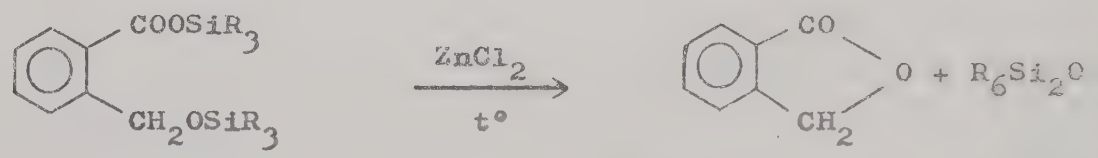


L'eau formée dans cette réaction, ajoutée à celle de la solution d'acide chlorhydrique, va hydrolyser rapidement le trialcoylméthoxysilane en méthanol et en trialcoylsilanol ; ce dernier se condense ensuite en siloxane :

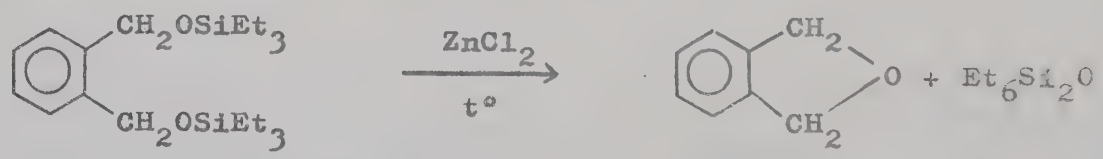
$$R_3SiOCH_3 + HOH \longrightarrow R_3SiOH + CH_3OH$$

$$2R_3SiOH \xrightarrow{H^+} R_6Si_2O$$

Nous noterons que le rendement en dérivé disilicié (I) est amoindri, dans le cas de la catalyse par $ZnCl_2$, par la présence de phtalide qui peut d'ailleurs provenir de la décomposition de (I), comme nous l'avons vérifié :



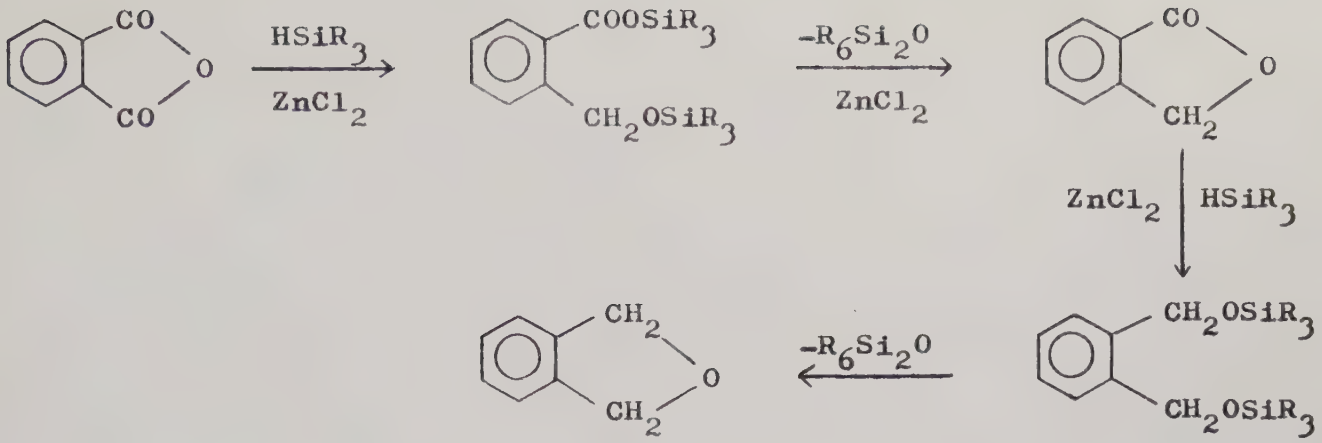
Cette réaction rappelle la cyclisation de dérivés disiloxylés de glycols γ ou β, observée par MM. E.FRAINNET et A. BERTHAULT (62, 64) qui avaient obtenu du phtalanne à partir de (II) :



(II)

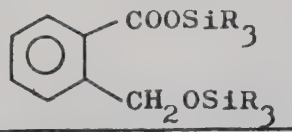
Ce dérivé disiloxylé (II) était d'ailleurs lui-même obtenu par action de $HSiEt_3$ sur le phtalide.

Notre propre travail, joint aux recherches précédents (62), montre que l'on peut finalement réaliser au moyen des trialcoylsilanes $HSiR_3$, la réduction des deux groupes C=O de l'anhydride initial et de ce fait, passer de l'anhydride phtalique au phtalanne par la série de transformations :



Nous avons porté, dans le tableau XXXI, les rendements en dérivés disiloxylés (I) obtenus à partir de l'anhydride phtalique, successivement avec le triéthylsilane et le tripropylsilane, en présence des deux catalyseurs, soit $ZnCl_2$, soit Ni/SiH :

TABLEAU XXXI

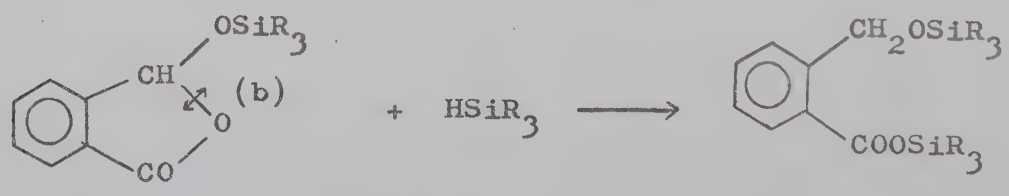
$HSiR_3$	cat.	
$HSiEt_3$	$ZnCl_2$	55 %
$HSiPr_3$	$ZnCl_2$	58 %
$HSiEt_3$	Ni/SiH	74 %
$HSiPr_3$	Ni/SiH	75 %

II - DISCUSSION

La formation de siloxane et de phtalide, dans le cas où la réaction est catalysée par $ZnCl_2$, s'explique très bien, comme nous l'avons déjà noté (p.222), par la décomposition du dérivé bis-trialcoylsiloxylé (I) de l'acide méthylol-2-benzoïque. Nous pouvons cependant remarquer que si la réaction entre l'anhydride phtalique et $HSiR_3$ faisait intervenir une addition selon l'équation :

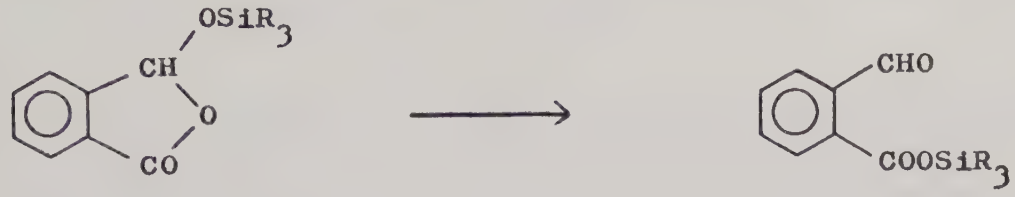
Nous pourrions avoir aussi formation de phtalide et de siloxane, par une scission suivant (a) du dérivé d'addition précédent, sous l'action d'une deuxième molécule de $HSiR_3$.

Toutefois, étant donné les résultats observés, il faudrait, dans l'hypothèse de la formation d'un dérivé d'addition intermédiaire, envisager qu'il intervienne principalement la scission (b) qui conduit à la formation du composé disilicié final (I), largement prépondérant :

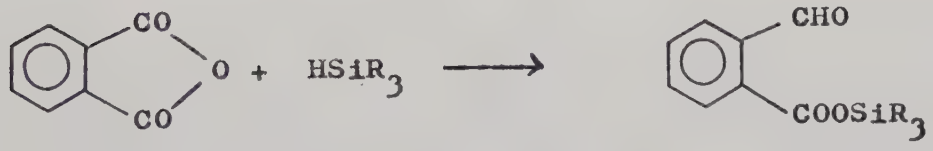


(I)

Nous ne pouvons d'autre part rejeter l'hypothèse d'une décomposition du dérivé d'addition, analogue à celle qui a été mentionnée dans le cas des anhydrides de monoacides (p.183) ; nous aurions alors formation de l'ortho(trialcoylsiloxycarbonyle) benzaldéhyde :

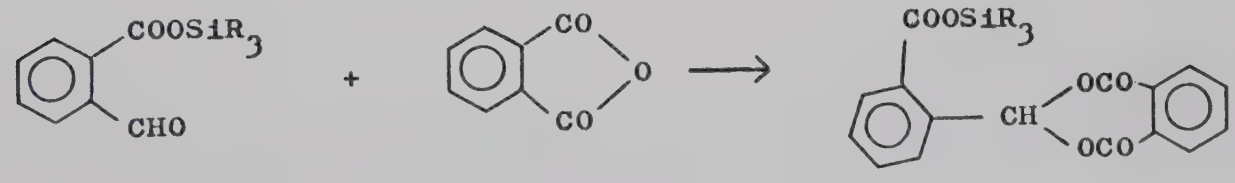


Nous serions ainsi ramené au stade de la scission, schématisée ci-après, de l'anhydride phtalique par le trialcoylsilane :

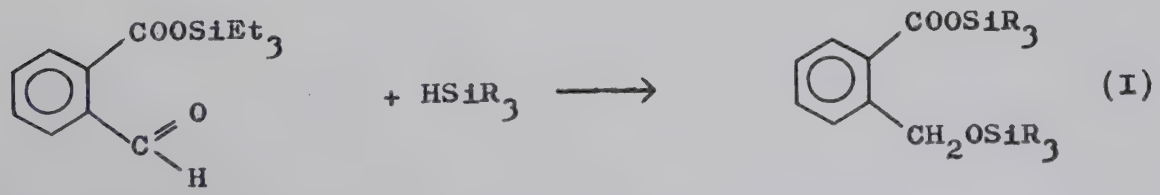


D'après ce que nous savons des réactions de l'aldéhyde benzoïque, d'une part, sur les trialcoylsilanes $HSiR_3$ et, d'autre part, sur l'anhydride benzoïque (voir p.36 et p.177), nous pouvons envisager à partir de ce dérivé aldéhydique intermédiaire les réactions ultérieures suivantes :

- en présence de $ZnCl_2$ seulement :

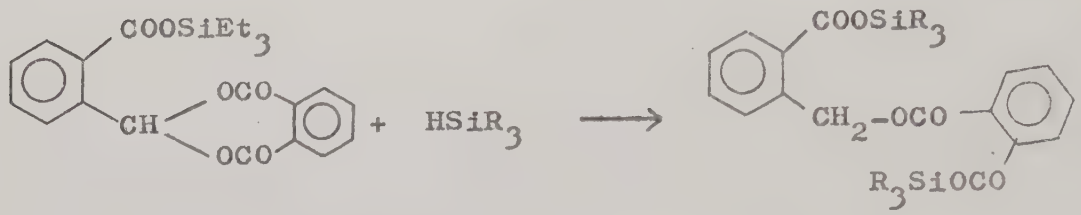


- en présence de $ZnCl_2$ ou de Ni/SiH :



(I)

Le dérivé d'addition formé dans la première évolution pourrait ensuite réagir sur une seconde molécule de trialcoylsilane, comme nous l'avons vu (p.178) dans le cas de l'anhydride benzoïque :



Or, nous n'avons jamais observé avec $ZnCl_2$, la formation d'un tel composé, ni celle de dérivés provenant d'une scission de ce composé par $HSiR_3$, selon ce qui a été observé dans le cas du benzoate de benzyle (47).

L'hypothèse la plus vraisemblable reste donc la seconde évolution qui conduit directement au dérivé bis-trialcoylsiloxylé (I) final.

III - PARTIE EXPERIMENTALE

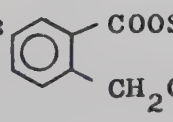
A - REACTIONS EFFECTUEES EN PRESENCE DE $ZnCl_2$

1° - Action de l'anhydride phtalique sur le triéthylsilane

Nous chauffons (bain d'huile à 130°) durant 3 heures, sous atmosphère d'argon, en présence de 0,7 g de $ZnCl_2$, 22,2 g d'anhydride phtalique (0,15 mole) et 34,8 g de triéthylsilane (0,3 mole) dans un ballon Grignard muni d'un agitateur mécanique. Après avoir décanté le catalyseur nous recueillons, par distillation du mélange réactionnel :

1 - une première fraction ($Eb_{0,6}$ = 70-90° ; m = 22,5 g) qui décante en deux phases dont l'une est solide. Nous obtenons par filtration un composé (m = 7,2 g, F = 72°) dont le spectre infrarouge correspond à celui du phtalide trouvé dans le commerce. La phase liquide (m = 14,5 g) a été caractérisée comme étant le siloxane Et_6Si_2O.

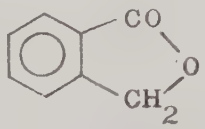
2 - une deuxième fraction ($Eb_{0,6}$ = 167-205° ; m = 32,5 g) qui est distillée une seconde fois ($Eb_{0,5}$ = 165-67° ; m = 30,8 g ; n_D^{20} = 1,4886 ; Rdt = 55 %). Nous l'avons identifiée au dérivé bis-triéthylsiloxylé de l'acide méthylol-2 benzoïque o.$Et_3SiOCO-C_6H_4-CH_2OSiEt_3$:

Analyse :  $C_{20}H_{36}O_3Si_2$

Calc. %	C	63,15	H	9,47	Si	14,75
Tr.		62,95		9,32		14,68

Chauffé durant 3 h en présence de 10 g de CH_3OH et de quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré, 19,2 g de ce dérivé disilicié, conduisent à la formation d'hexaéthyldisiloxane (Eb_{25} = 120-122° ;

m = 11,7 g ; n_D^{20} = 1,4340) et d'un composé cristallisé, blanc (m = 6,1 g) que nous identifions par son spectre infrarouge et par son point de fusion (F = 70°) au phtalide. Le méthanol de départ est entièrement récupéré (Eb_{760} = 65° ; m = 9,2 g).

Analyse phtalide :  $C_8H_6O_2$

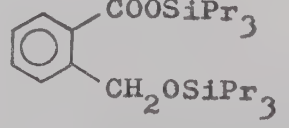
Calc. %	C	71,64	H	4,57	O	23,89
Tr.		71,66		4,57		23,89

2° - Action de l'anhydride phtalique sur le tripropylsilane

Nous mettons à réagir, de la même façon, l'anhydride phtalique (0,1 mole) et $HSiPr_3$ (0,22 mole) en présence de $ZnCl_2$ (0,7 g). Après 3 h de chauffage au reflux, nous recueillons par distillation, après avoir décanté le catalyseur :

1 - une première fraction ($Eb_{1,2}$ = 90-130° ; m = 8,19 g) constituée d'une phase solide (m = 2,9 g ; F = 70°) identifiée au phtalide, et d'une phase liquide (m = 4,7 g) formée du siloxane Pr_6Si_2O.

2 - une seconde fraction constituée par le dérivé bis-tripropylsiloxylé de l'acide méthylol-2 benzoïque, o.$Pr_3SiOCO-C_6H_4-CH_2OSiPr_3$ ($Eb_{1,2}$ = 200-202° ; m = 26,5 g ; n_D^{20} = 1,4851 ; d_4^{20} = 0,958 ; Si % tr. = 12,02 ; Si % calc. = 12,07 ; Rdt = 58 %).

Analyse :  $C_{26}H_{48}O_3Si_2$

Calc. %	C	67,24	H	10,34	Si	12,07
Tr.		67,34		10,28		12,11

La méthanolyse acide de ce dérivé (m = 23 g) conduit au siloxane Pr_6Si_2O (m = 15 g) et au phtalide (m = 6,3 g ; F = 71-72°). Le méthanol est ici encore entièrement récupéré.

B - REACTIONS EFFECTUEES EN PRESENCE DE CATALYSEUR Ni/SiH

1° - Action de l'anhydride phtalique sur le triéthylsilane

L'anhydride phtalique (0,15 mole) est mis à réagir au reflux, durant 2 heures, sur $HSiEt_3$ (0,32 mole), en présence de catalyseur Ni/SiH préparé à partir de 1 g de $NiCl_2$

Par distillation du mélange réactionnel, nous recueillons :

1 - un peu de siloxane Et_6Si_2O (Eb_{25} = 122-3° ; m = 3,7 g).

2 - le dérivé bis-triéthylsiloxylé de l'acide méthylol-2 benzoïque $o.Et_3SiOCO-C_6H_4-CH_2OSiEt_3$ ($Eb_{1,5}$ = 184-5° ; m = 40,8 g ; n^{20}_D = 1,4883 ; d^{20}_4 = 0,977 ; Rdt = 74 %).

2° - Réaction de l'anhydride phtalique sur le tripropylsilane

L'anhydride phtalique (0,15 mole) est mis à réagir de la même façon en présence de 1 g de catalyseur Ni/SiH, sur $HSiPr_3$ (0,35 mole) pour conduire, à côté de faibles quantités du siloxane Pr_6Si_2O (Eb_1 = 127-30° ; m = 2,4 g ; n^{20}_D = 1,4411 ; d^{20}_4 = 0,838), au dérivé disilicié $o.Pr_3SiOCO-C_6H_4-CH_2OSiPr_3$ ($Eb_{0,5}$ = 180-82° ; m = 50,2 g ; n^{20}_D = 1,4853 ; d^{20}_4 = 0,953 ; Rdt : 75 %).

CHAPITRE IV

REACTION D'ANHYDRIDES DE DIACIDES ALIPHATIQUES SUR DES TRIALCOYLSILANES

L'action de trialcoylsilanes, $HSiR_3$ sur des anhydrides de diacides aliphatiques a été étudiée successivement en présence de chlorure de zinc et de catalyseur Ni/SiH. En raison des résultats différents que nous avons observés, nous envisagerons ces deux modes de catalyse séparément.

I - DONNEES EXPERIMENTALES

A - REACTIONS EFFECTUEES EN PRESENCE DE $ZnCl_2$

Nous avons étudié seulement le cas des anhydrides succiniques et glutariques. A partir de l'un ou l'autre de ces anhydrides de diacides et d'un trialcoylsilane, $HSiR_3$, nous isolons par distillation, après 6 h de reflux, deux dérivés disiliciés.

1° - Formation d'un trialcoylsiloxy-n-alcanoate de trialcoylsilyle

Les caractéristiques physiques et la méthanolyse du premier composé recueilli ont permis d'établir qu'il s'agissait du dérivé disilicié d'un acide ω hydroxyalcanoïque :

$$R_3SiO\text{-}CH_2\text{-}(CH_2)_n\text{-}COOSiR_3 \quad (I) \qquad \text{avec } n = 2,3$$

Chauffé en présence de méthanol absolu et de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, le dérivé bis triéthylsiloxylé (I) correspondant à l'anhydride succinique, a en effet conduit à la formation d'hexaéthyldisiloxane Et_6Si_2O et de γ-butyrolactone.

$$Et_3SiO\text{-}CH_2\text{-}(CH_2)_2\text{-}COOSiEt_3 \xrightarrow[H^+]{CH_3OH} Et_6Si_2O + H_2C\text{-}(CH_2)_2\text{-}CO \quad (\text{lactone, O})$$

Ce résultat est à rapprocher de ceux que l'on avait obtenus dans la méthanolyse du dérivé disilicié de l'acide méthylol-2 benzoïque (voir p.221).

A partir du composé (I), on aurait pu s'attendre à ce que la réaction de méthanolyse conduisit à l'acide γ-hydroxybutyrique et au triéthylméthoxysilane selon l'équation :

$$Et_3SiO\text{-}CH_2\text{-}(CH_2)_2COOSiEt_3 + 2CH_3OH \xrightarrow{H^+} 2Et_3SiOCH_3 + HOH_2C(CH_2)\text{-}COOH$$

Mais on sait que l'acide γ-hydroxybutyrique se déshydrate facilement en butyrolactone suivant l'équilibre :

$$\begin{matrix} CH_2\text{—}COOH \\ | \\ CH_2\text{—}CH_2OH \end{matrix} \rightleftharpoons \begin{matrix} CH_2\text{—}CO \\ | \quad\quad O \\ CH_2\text{—}CH_2 \end{matrix} + H_2O$$

L'eau formée dans cette réaction, ainsi que celle apportée par la solution d'HCl, hydrolyse rapidement le triéthylméthoxysilane en méthanol et en triéthylsilanol ; ce dernier se condense ensuite en siloxane, étant donné que le milieu est acide :

$$Et_3SiOCH_3 + HOH \longrightarrow Et_3SiOH + CH_3OH$$

$$2Et_3SiOH \xrightarrow{H^+} Et_6Si_2O + H_2O$$

Du point de vue bilan, deux moles de Et_3SiOMe consomment une mole d'eau ; cette quantité d'eau est apportée par la lactonisation de l'acide γ-hydroxybutyrique. Finalement la transformation du méthoxysilane Et_3SiOMe en siloxane est totale.

La méthanolyse du dérivé (I) conduit donc à des résultats en accord avec la structure proposée. Nous noterons par ailleurs que la pyrolyse de ce dérivé confirme aussi cette structure. En effet, le tripropylsiloxy-4 butanoate de tripropylsilyle (obtenu à partir de l'anhydride succinique et de $HSiPr_3$) chauffé en présence de $ZnCl_2$ a conduit à l'hexapropyldisiloxane et à la γ-butyrolactone (Rdt : 80 %).

$$Pr_3SiOCO(CH_2)_2\text{-}CH_2OSiPr_3 \xrightarrow[t°]{ZnCl_2} Pr_6Si_2O + \begin{array}{l} CH_2\text{-}CO \\ | \quad \diagdown O \\ CH_2\text{-}CH_2 \end{array}$$

2° - <u>Formation d'un triester</u>

Nous avons identifié un second dérivé disilicié ayant deux fonctions esters siliciés, en bout de chaîne et une troisième fonction ester, en milieu de chaîne :

$$R_3SiOCO\text{-}(CH_2)_n\text{—}COO\text{-}(CH_2)_{n+1}\text{-}COOSiR_3 \qquad (II)$$

avec n = 2,3

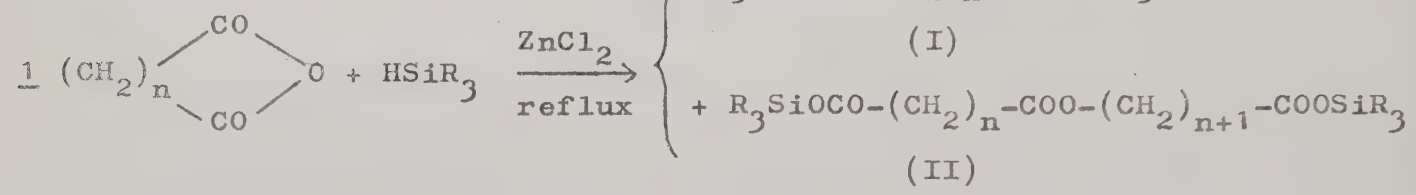
En effet, la méthanolyse de ce dérivé (II) conduit à la formation du trialcoylméthoxysilane R_3SiOMe et d'un composé non silicié dont les caractéristiques physico-chimiques, les analyses, et les indices d'acide et de saponification établissent qu'il s'agit d'un diacide ester de structure (III) :

$$HOCO\text{-}(CH_2)_n\text{—}COO\text{—}(CH_2)_{n+1}\text{—}COOH \qquad (III)$$

avec n = 2,3

3° - Résumé

L'action des trialcoylsilanes $HSiR_3$ sur les anhydrides de diacides aliphatiques, en présence de chlorure de zinc, peut être résumée par le schéma suivant :



Nous avons porté, dans le tableau XXXII, les rendements en ces deux composés obtenus à partir des anhydrides succiniques et glutariques.

TABLEAU XXXII

$OC-(CH_2)_n-CO$ (O)	$HSiR_3$	Composé (I)	Composé (II)
n =2	$HSiEt_3$	40 %	40 %
n = 2	$HSiPr_3$	47 %	30 %
n = 3	$HSiEt_3$	58 %	19 %

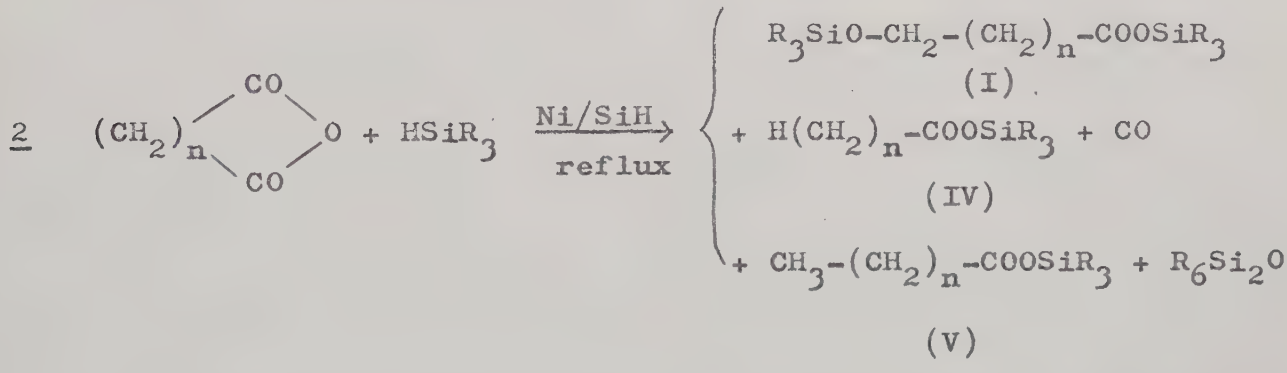
(I) $R_3SiO-CH_2-(CH_2)_n-COOSiR_3$

(II) $R_3SiOCO-(CH_2)_n-COO-(CH_2)_{n+1}-COOSiR_3$

B - REACTIONS EFFECTUEES EN PRESENCE DE CATALYSEUR Ni/SiH

En présence du catalyseur au nickel Ni/SiH, les anhydrides de diacides aliphatiques réagissent sur les trialcoylsilanes pour conduire principalement à l'ω trialcoylsiloxy-n-alcanoate de triéthyl-

silyle (I), (rendement 70 à 75 %). Nous obtenons aussi, en plus faible quantité, deux autres esters siliciés (IV) et (V) et un peu de siloxane R_6Si_2O ; nous observons également un dégagement gazeux d'environ 800 cm^3 pour 0,15 mole d'anhydride d'acide de départ ; le gaz formé contient principalement de l'oxyde de carbone.



Nous avons porté dans le tableau XXXIII les résultats que nous avons obtenus à partir des anhydrides succiniques et glutariques avec le triéthylsilane en présence de Ni/SiH.

TABLEAU XXXIII

$OC-(CH_2)_n-CO$ (O)	(I)	(IV)	(V)
n = 2	75 %	17 %	2 %
n = 3	70 %	11 %	7 %

(I) : $R_3SiO-CH_2-(CH_2)_n-COOSiR_3$

(IV) : $H(CH_2)_n-COOSiR_3$

(V) : $CH_3(CH_2)_n-COOSiR_3$

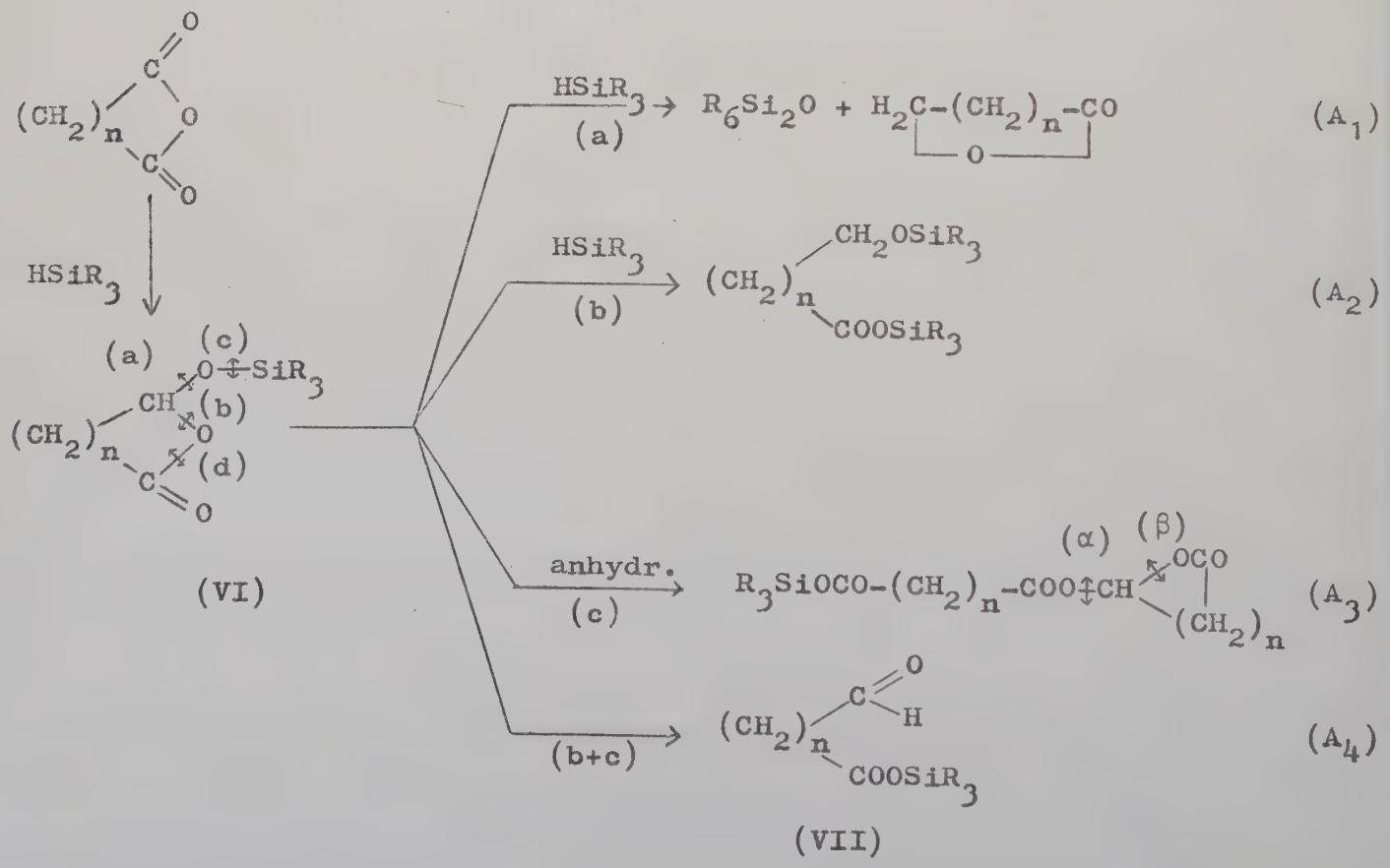
Nous noterons que le diester silicié (II) à fonction ester interne, que nous avions obtenu précédemment avec le catalyseur $ZnCl_2$ (voir p.234), est absent ici des produits de la réaction.

IV - DISCUSSION

Nous envisagerons, au cours de cette étude, comme nous l'avons fait dans les chapitres précédents, les deux types de mécanismes réactionnels (A) et (S) ainsi que les diverses évolutions qui en découlent.

A - EVOLUTION (A) DEBUTANT PAR UNE REACTION D'ADDITION

Cette évolution débuterait, comme pour les autres dérivés carbonylés étudiés dans ce travail, par l'addition de $HSiR_3$ sur un groupe C=O de l'anhydride de diacide. Le dérivé (VI) résultant de cette première étape pourrait ensuite réagir différemment, suivant le réactif antagoniste et le type de scission auquel il serait soumis. Nous avons schématisé ci-après les différentes évolutions possibles de la réaction.



L'hypothèse d'une scission en (d) ne paraît pas devoir être retenue car, suivant le réactif antagoniste envisagé, elle conduirait à des produits non isolés ou bien elle ferait intervenir des réactions peu vraisemblables.

Nous envisagerons l'intervention de ces différentes évolutions avec les deux types de catalyseur que nous avons utilisés : $ZnCl_2$ et Ni/SiH.

1° - Catalyse par $ZnCl_2$

Nous rappellerons qu'en présence de ce catalyseur, nous avons obtenu essentiellement un dérivé disilicié (I) $R_3SiOCH_2-(CH_2)_n-COOSiR_3$ et un triester (II) $R_3SiOCO-(CH_2)_n-COO(CH_2)_{n+1}COOSiR_3$.

L'évolution (A_1) n'est pas compatible avec ces résultats. On sait en effet (62, 64) que la lactone formée suivant (A_1) conduirait, par réaction avec $HSiR_3$ en présence de $ZnCl_2$, à un dérivé disiloxylé, $R_3SiOCH_2(CH_2)_nCH_2OSiR_3$ qui n'a pas été observé dans les résultats finals de la réaction.

Par contre, l'évolution (A_2) conduit directement au dérivé (I) qui est l'un des produits finals de la réaction globale 1. Toutefois cette évolution ne conduit pas au triester (II) isolé également dans la réaction 1, et ne peut donc expliquer qu'en partie les résultats observés.

L'évolution (A_3) correspondrait à la scission normale du groupe alcoxy $>CHOSiR_3$ par un anhydride d'acide (21). Le dérivé formé pourrait ensuite, par réaction avec $HSiR_3$, se scinder soit en α, soit en β. La scission en α conduirait alors à un diester silicié $R_3SiOCO(CH_2)_nCOOSiR_3$ non isolé dans nos réactions et à une lactone donnant par réaction sur $HSiR_3$ (62, 64) un dérivé disiloxylé également non obtenu dans nos résultats. Quant à la scission en (β) par $HSiR_3$, elle permettrait d'accéder au triester (II) ; il semble toutefois difficile de retenir la scission en (β) et d'exclure celle en (α).

En résumé, des trois évolutions envisagées jusqu'ici, l'évolution (A_2) nous paraît comme étant la seule possible. Toutefois il semble difficile d'envisager, à partir du dérivé (VI), uniquement la scission en (b) par $HSiR_3$ et d'exclure la scission normale du groupe alcoxy, en (a), par l'anhydride d'acide.

La formation du dérivé d'addition (VI), nous paraît finalement, pour cette raison, peu vraisemblable, à moins d'envisager sa décomposition rapide, suivant l'évolution (A_4), conduisant au dérivé (VII) ce qui nous ramène alors au type d'évolution (S) envisagé plus loin.

2° - Catalyse par Ni/SiH

En présence de ce catalyseur, la réaction des trialcoylsilanes sur les anhydrides de diacides aliphatiques conduit principalement à la formation du dérivé (I) $R_3SiOCH_2-(CH_2)_n-COOSiR_3$, ainsi qu'en plus faibles quantités à deux esters siliciés, $H(CH_2)_nCOOSiR_3$ et $CH_3(CH_2)_nCOOSiR_3$, à du siloxane R_6Si_2O et à de l'oxyde de carbone.

De même que dans le cas de la catalyse par $ZnCl_2$, l'évolution (A_1) ne saurait expliquer la formation des produits finals obtenus avec le catalyseur Ni/SiH. On sait en effet qu'en présence de ce catalyseur, les siloxanes ne réagissent pas sur les anhydrides d'acides et qu'il n'intervient pratiquement pas de réaction entre les lactones et $HSiR_3$ (58). Nous devrions donc récupérer de la lactone et du siloxane, s'il s'en formait ; or nous n'obtenons que très peu de siloxane et pas du tout de lactone.

Quant à l'évolution (A_2), elle pourrait, ici aussi, intervenir puisqu'elle conduit au principal dérivé (I) obtenu en présence de Ni/SiH.

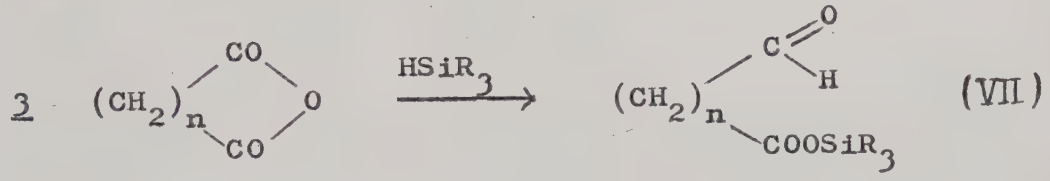
Par contre, l'évolution (A_3) n'est pas satisfaisante pour les raisons suivantes : la scission en (α), sous l'action de $HSiR_3$, du dérivé formé donnerait un diester silicié non isolé dans nos réactions et une lactone qui ne réagit pratiquement pas sur $HSiR_3$ en présence de Ni/SiH (58) ; la scission en (β) donnerait le triester (II) que nous n'avons pas obtenu avec ce catalyseur.

Finalement, dans la mesure où le dérivé d'addition se formerait, on en est réduit à n'envisager, à partir de ce dérivé transitoire, que l'intervention de la scission en (b) par $HSiR_3$ (évolution A_2) ou sa

décomposition suivant l'évolution (A_4). Nous allons voir, dans le paragraphe suivant, qu'une scission initiale de l'anhydride de diacide par $HSiR_3$ permet d'arriver à un résultat identique à celui de l'évolution (A_4).

B - EVOLUTION (S) DEBUTANT PAR UNE REACTION DE SCISSION

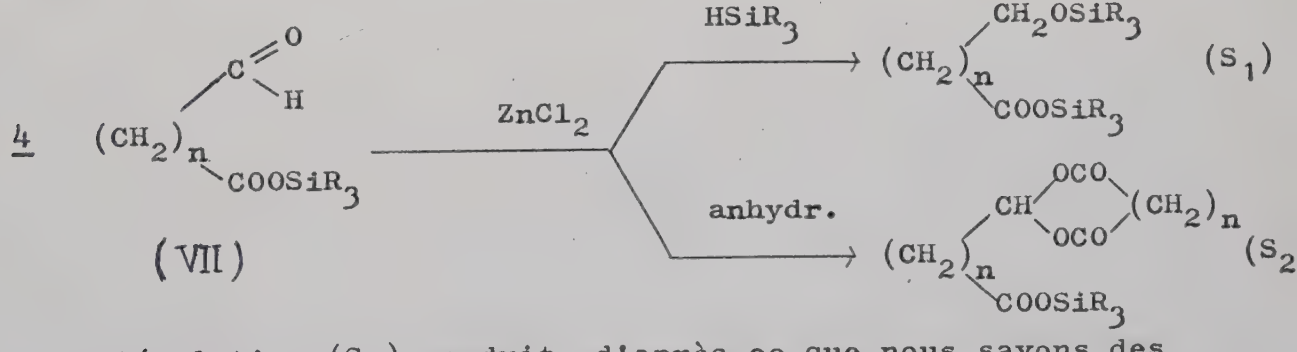
La réaction de scission de l'anhydride peut être schématisée ainsi :



(VII)

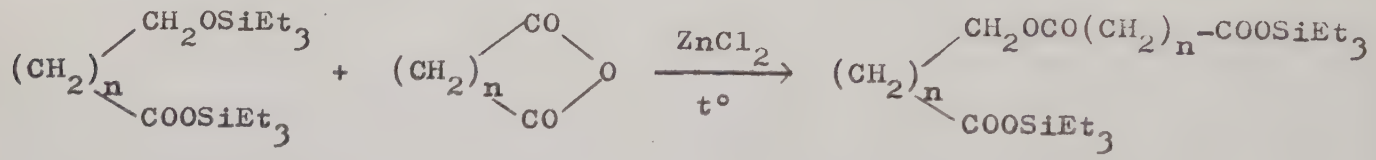
1° - Catalyse par $ZnCl_2$

Deux types de réactions secondaires sont suceptibles d'intervenir suivant que ce dérivé (VII) réagira sur le triéthylsilane ou sur l'anhydride de diacide de départ :



L'évolution (S_1) conduit, d'après ce que nous savons des additions des trialcoylsilanes sur les aldéhydes (25), au dérivé (I) obtenu dans nos réactions ; quant à l'évolution (S_2) elle permet d'aboutir, selon le type de scission déjà vu (p. 206) dans le cas des diesters, au triester (II) isolé également, en présence de $ZnCl_2$, dans la réaction globale 1. Les deux évolutions (S_1) et (S_2) rendent finalement compte, par l'intermédiaire de réactions secondaires relativement faciles, de tous les résultats obtenus en présence de $ZnCl_2$ à partir des anhydrides de diacides aliphatiques et des trialcoylsilanes.

Nous avons toutefois pu montrer qu'une autre évolution pouvait également rendre compte de la formation du triester (II). Nous avons en effet observé (voir p.251) qu'une réaction pouvait intervenir, par chauffage en présence de $ZnCl_2$, entre le dérivé disilicié (I) et l'anhydride d'acide de départ. Cette réaction fait intervenir le type de scission normal du groupe alcoxysilicié de (I) par un anhydride d'acide (21) :

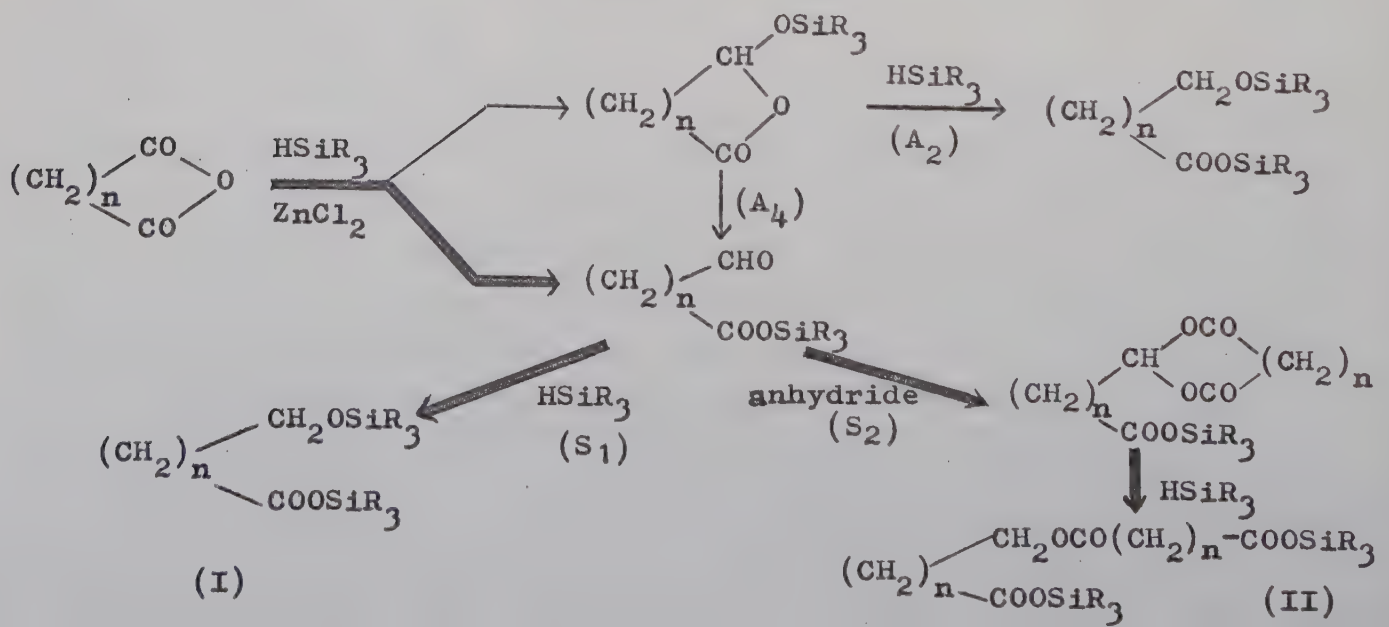


(I) (II)

Nous avons toutefois observé, (p.251) que cette réaction se faisait à des températures supérieures à celle à laquelle nous avons opéré à partir des anhydrides de diacides (température de reflux du trialcoylsilane). Son intervention ne peut donc se faire, semble-t'il, que dans des proportions relativement faibles.

Nous avons finalement retenu, dans le cas de la catalyse par $ZnCl_2$, les évolution (S_1) et (S_2) schématisées ci-après, qui paraissent les plus probables lors des réactions des anhydrides de diacides aliphatiques avec les trialcoylsilanes.

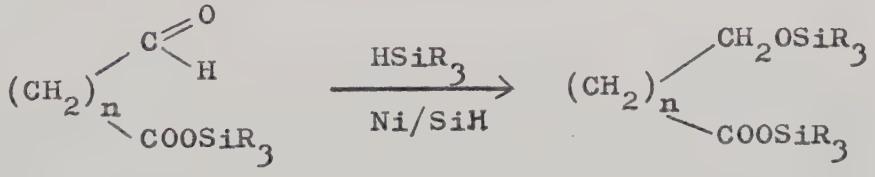
TABLEAU XXXIV



2° - Catalyse par Ni/SiH

On sait (voir p.208) que le catalyseur Ni/SiH ne catalyse pas l'addition des anhydrides d'acides sur les aldéhydes. L'hypothèse de l'évolution (S_2) ne peut donc être retenue ici et ceci expliquerait d'ailleurs l'absence du triester (II) dans les résultats obtenus en présence de Ni/SiH dans la réaction 2.

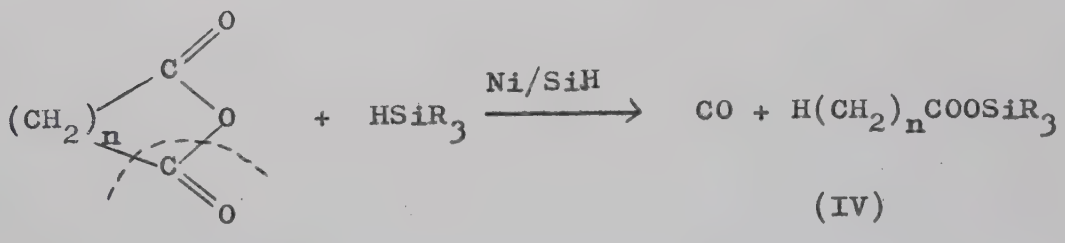
Seule semble donc pouvoir intervenir, en présence de ce catalyseur, l'évolution (S_1) conduisant, par addition de $HSiR_3$ sur le groupe -CHO (17), au dérivé disilicié (I) :



7

(VII) (I)

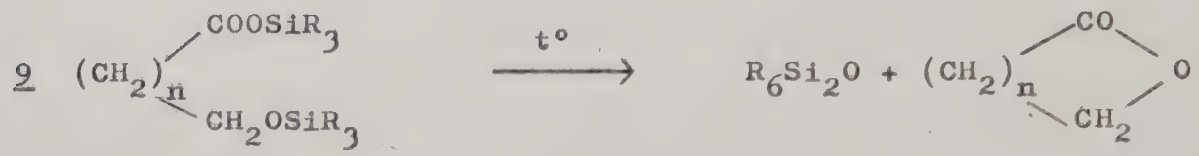
Nous avons d'autre part signalé, parmi les résultats obtenus en présence de catalyseur Ni/SiH (réaction 2), la présence d'autres dérivés, en proportions relativement faibles toutefois, tels que les esters siliciés (IV) $H-(CH_2)_nCOOSiR_3$ et (V), $CH_3-(CH_2)_n-COOSiR_3$, du siloxane R_6Si_2O et de l'oxyde de carbone. La formation d'oxyde de carbone et de l'ester (IV) correspond à une décarbonylation de l'anhydride de diacide analogue à celle que nous avons déjà observée à partir des anhydrides de monoacides (p.208).

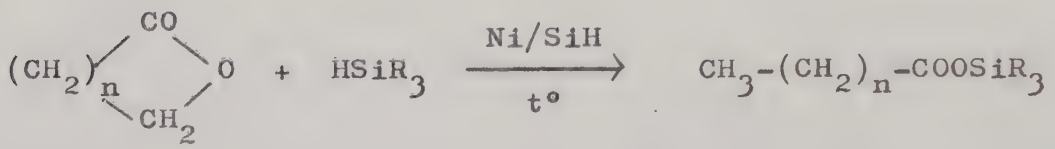


8

(IV)

En ce qui concerne le dérivé (V) $CH_3-(CH_2)_nCOOSiR_3$ qui se forme en faible pourcentage (2 à 7 %), accompagné de quantités également faibles de siloxane R_6Si_2O, notons qu'on pourrait envisager éventuellement l'intervention de réactions suivantes :





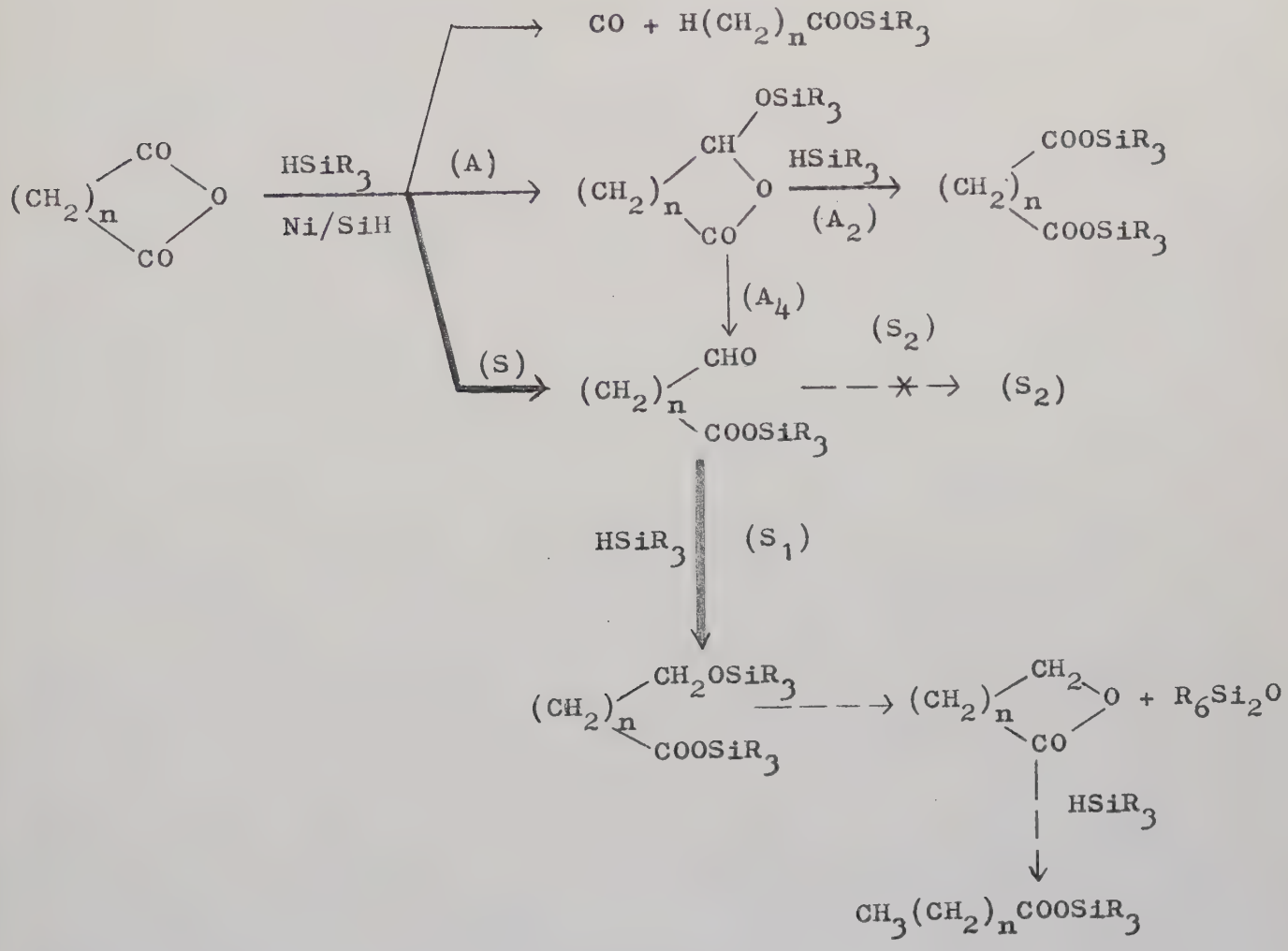
(V)

Nous avons vu que la réaction 9 se fait lentement ; or la durée totale de la réaction est seulement ici de 6 heures. Il semble donc qu'il ne puisse se faire que des quantités réduites de lactone ; or les lactones ne réagissent que très difficilement (58) sur les trialcoylsilanes en présence de Ni/SiH, ce qui justifie les faibles pourcentages obtenus en ester (V) et en siloxane.

En résumé, l'évolution (S) débutant par une réaction de scission de l'anhydride de diacide, permet d'expliquer la formation de tous les dérivés que nous avons obtenus en présence de Ni/SiH à partir des anhydrides de diacides aliphatiques et des trialcoylsilanes. Nous avons porté dans le tableau XXXV suivant l'ensemble des réactions constituant ce type d'évolution.

TABLEAU XXXV

Catalyse par Ni/SiH



IV - PARTIE EXPERIMENTALE

A - REACTIONS EFFECTUEE EN PRESENCE DE CATALYSEUR $ZnCl_2$

1° - Action de l'anhydride succinique sur le triéthylsilane

Nous chauffons avec un très fort reflux durant 6 h (bain d'huile = 180°), un mélange de 15 g (0,15 mole) d'anhydride succinique et de 45 g (0,38 mole) de triéthylsilane, en présence de 1,5 g de chlorure de zinc anhydre.

Nous distillons ensuite après avoir décanté le catalyseur :

1 - du triéthylsilane excédentaire (m = 16,38 g).

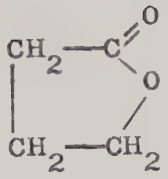
2 - une fraction ($Eb_{0,6}$ = 140-143° ; m = 19,5 g ; n^{20}_D = 1,442 ; d^{20}_4 = 0,911) qui a été identifiée au triéthylxiloxy-4 butanoate de triéthylsilyle.

Analyse : CH_2—$COOSiEt_3$ | CH_2—CH_2OSiEt_3 $C_{16}H_{36}O_3Si_2$

Calc. %	C	57,84	H	10,84	Si	16,86
Tr.		57,87		10,83		16,82

Chauffé au reflux durant 3 h avec 12,5 g de méthanol, en présence de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, 16 g de ce dérivé conduisent, après distillation du méthanol qui est entièrement récupéré, à 9 g d'hexaéthyldisiloxane (Eb_{25} = 120° ; n^{20}_D = 1,4352 ; d^{20}_4 = 0,838) et à une fraction (m = 7 g ; Eb_{25} = 90-110°) qui se décante en deux couches. La couche supérieure est constituée par Et_6Si_2O, la couche inférieure (m = 8 g) est identifiée par son spectre infrarouge et ses caractéristiques à la γ-butyrolactone (n^{20}_D = 1,4357 ; d^{20}_4 = 1,111 ; R.M. tr. = 20,21 ; calc. = 20,29).

Analyse :

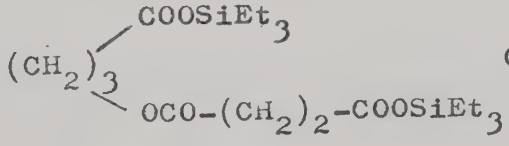


$C_4H_6O_2$

Calc. %	C	55,81	H	6,97	O	37,22
Tr.		55,67		7,11		37,19

3 - une dernière fraction ($Eb_{0,6}$ = 192-193° ; m = 13,4 g, n^{20}_D = 1,4520 ; d^{20}_4 = 0,993 ; R.M. tr. = 117,35 ; calc. = 117,28) qui a été identifiée par ses caractéristiques physiques et chimiques au dérivé disilicié $Et_3SiOCO-(CH_2)_3-OCO-(CH_2)_2-COOSiEt_3$. Le spectre infrarouge de ce composé est, d'autre part, identique au spectre infrarouge du dérivé obtenu (voir p.251), en présence de $ZnCl_2$, à partir de l'anhydride succinique et du dérivé (I) correspondant.

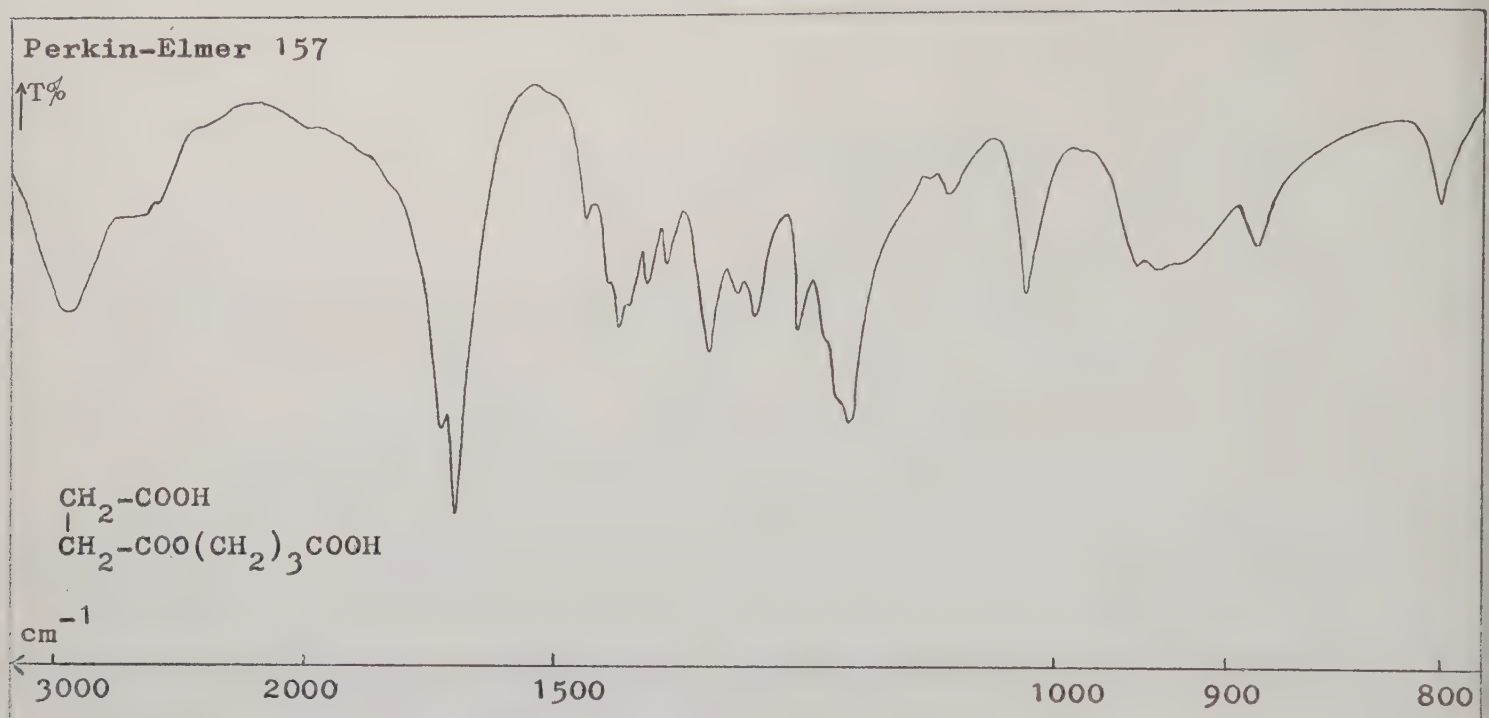
Analyse :

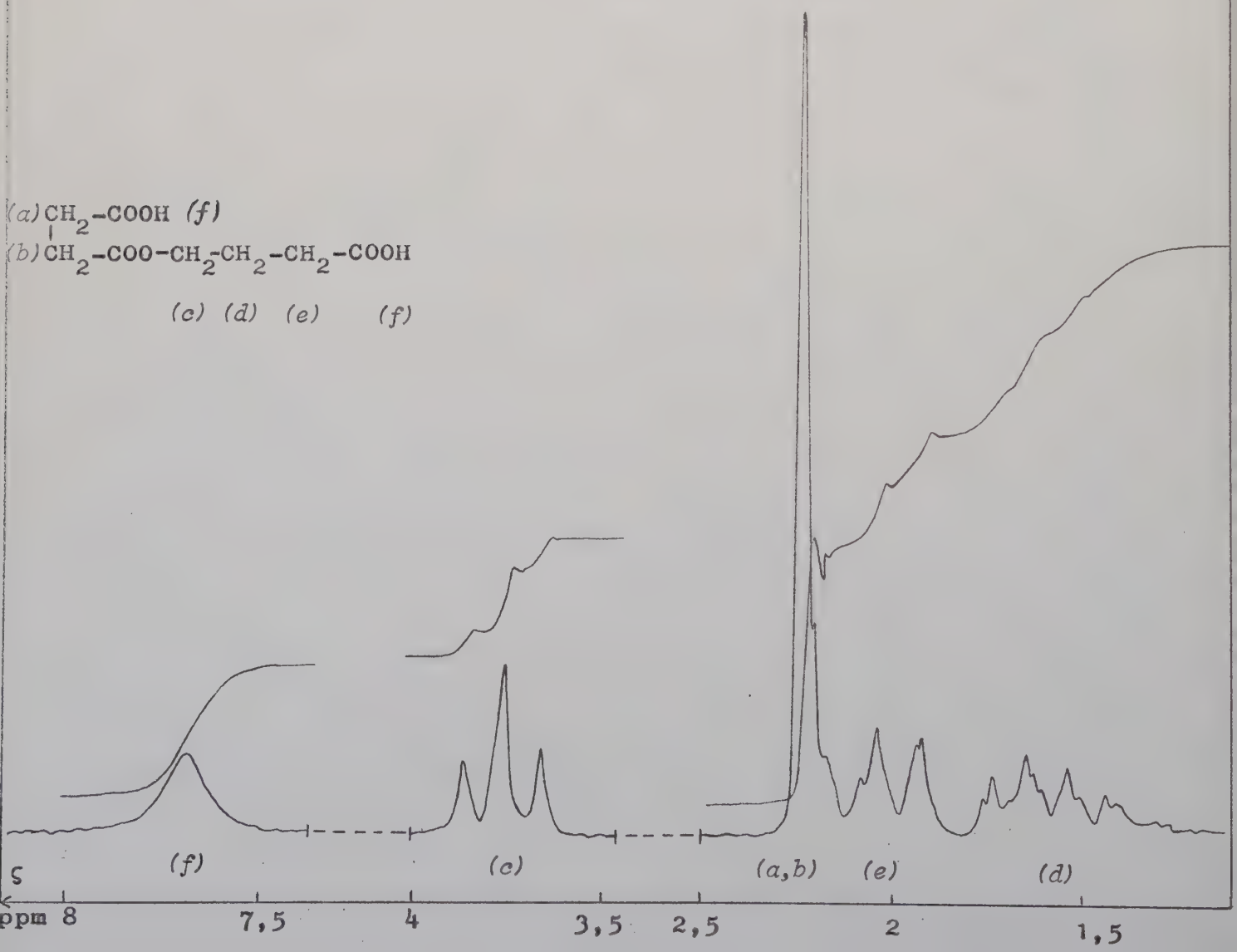


$C_{20}H_{40}O_6Si_2$

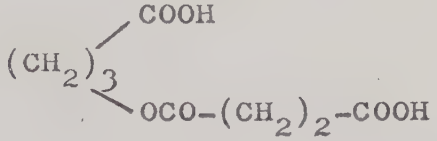
Calc. %	C	55,55	H	9,25	Si	12,96
Tr. %		55,62		9,28		12,91

Chauffé durant 3 h en présence de méthanol absolu, pris en large excès, 24 g de ce dérivé disilicié, conduisent à la formation de 12,8 g de triéthylméthoxysilane $MeOSiEt_3$ (Eb_{25} = 50° ; n^{20}_D = 1,4131 ; d^{20}_4 = 0,811 ; Si % tr. = 12,91 ; calc. = 19,17) et de 9,7 g d'un dérivé cristallisé non silicié. Ce dernier composé est soluble dans l'éther, l'alcool et l'eau, insoluble dans le benzène et l'éther de pétrole léger. Après recristallisation dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole léger, on obtient des cristaux qui présentent les caractéristiques suivantes : F = 103-105° : en infrarouge, (voir p. suivante) une large bande attribuable à des vibrateurs O-H fortement associés dans la région 3000-3500 cm^{-1}, une forte bande


Perkin-Elmer 157
T%
CH2-COOH
CH2-COO(CH2)3COOH
cm-1
3000
2000
1500
1000
900
800


(a) CH2-COOH (f)
(b) CH2-COO-CH2-CH2-CH2-COOH
(c) (d) (e) (f)
(f)
(c)
(a,b)
(e)
(d)
δ
ppm 8
7,5
4
3,5
2,5
2
1,5

dans la région 1680-1790 cm^{-1} présentant deux maxima à 1690 et 1720 cm^{-1} et semblant indiquer la présence de deux types de groupes carboxyliques (fonctions acide et ester), enfin une bande à 1170 cm^{-1} attribuable au vibrateur C-O-C de la fonction ester.

Analyse :  $C_8H_{12}O_6$

Calc. %	C	47,05	H	5,88	O	47,05
Tr. %		47,16		5,89		46,90

Indice d'acide, calc. : 548,5 tr. 543,1

Masse moléculaire trouvée par acidimétrie : 206,6

Masse moléculaire calculée pour $C_8H_{12}O_6$: 204

Indice de saponification, calc. : 823,5 ; tr. : 797,6

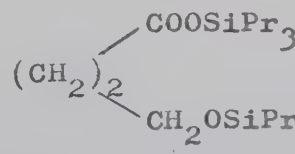
Dosage de Zerewitinoff (au moyen de CH_3MgI) :

OH % Calc. 16,66 ; Tr : 16,13.

2° - Action de l'anhydride succinique sur le tripropylsilane

La même réaction, effectuée cette fois-ci avec $HSiPr_3$ (0,33 mole) et l'anhydride succinique (0,15 mole), en présence de 1 g de $ZnCl_2$, durant 2 h (bain d'huile : 180°), conduit, par distillation du mélange final et après décantation du catalyseur :

1 - au tripropylsiloxy-4 butanoate de tripropylsilyle $Pr_3SiOCO-(CH_2)_2-CH_2OSiPr_3$ ($Eb_{0,7}$ = 170° ; m = 30 g ; n_D^{20} = 1,4495 ; d_4^{20} = 0,903 ; R.M. Tr. = 123,88, Calc. = 124,77 ; Si % : Tr = 13,48 ; calc. 13,40).

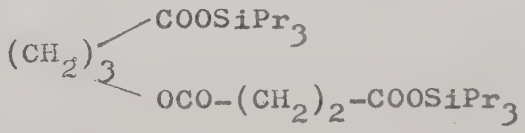
Analyse :  $C_{22}H_{48}O_3Si_2$

Calc. %	C	63,35	H	11,51	Si	13,43
Tr. %		62,56		10,43		13,52

Pyrolyse en présence de chlorure de zinc

Nous avons chauffé 20 g de ce composé disilicié en présence de 1 g de $ZnCl_2$ durant 36 heures, à la température de 160°. Nous avons ensuite recueilli par distillation la butyrolactone (Eb_{25} = 85-90° ; m = 2,3 g ; n_D^{20} = 1,4358 ; d_4^{20} = 1,113 ; R.M. Tr. = 20,18 , calc. = 20,29) et l'hexapropyldisiloxane : Pr_6Si_2O ($Eb_{0,7}$ = 112-115°, m = 13 g, n_D^{20} = 1,4411, d_4^{20} = 0,837). Ces deux composés ont également été identifiés par leur spectre infrarouge.

2 - la deuxième fraction distillée ($Eb_{0,6}$ = 218-220° ; m = 10,4 g ; n_D^{20} = 1,4542 ; d_4^{20} = 0,965 ; R.M. tr. = 144,88, calc. = 145,06) a été identifiée au dérivé disilicié suivant :



Analyse : $C_{26}H_{52}O_6Si_2$

Calc.	%	C	60,41	H	10,14	Si 10,85
Tr.	%		60,34		9,70	10,93

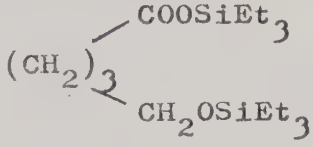
- 25 g de ce composé ont été chauffés durant 3 h, avec 10 g de méthanol absolu. Nous avons ensuite recueilli par distillation $(C_3H_7)SiOCH_3$ (Eb_{25} = 91-92° ; m = 15,2 g ; n_D^{20} = 1,4276 ; d_4^{20} = 0,823 ; Si % Tr = 14,79, Calc. = 14,89), puis un dérivé cristallisé (F = 103-105°) qui présente le même spectre infrarouge que le diacide ester $HOCO-(CH_2)_3-OCO-(CH_2)_2-COOH$ obtenu précédemment.

3° - Réaction de l'anhydride glutarique sur le triéthylsilane

Nous avons mis à réagir au reflux (bain d'huile à 170°), 16,5 g d'anhydride glutarique (0,144 mole) avec 42 g de triéthylsilane (0,36 mole), durant 4 h, en présence de 1 g de $ZnCl_2$. Par distillation du mélange réactionnel, après décantation du catalyseur, nous obtenons :

1 - le triéthylsilane excédentaire (m = 15,5 g).

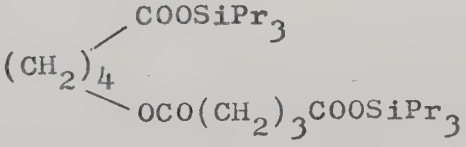
2 - une seconde fraction ($Eb_{1,5}$ = 153-55° ; m = 26 g ; n_D^{20} = 1,4454 ; d_4^{20} = 0,919 ; R.M. Tr. = 100,35 ; Calc. = 101,6) que nous identifions au triéthylsiloxy-5-pentanoate de triéthylsilyle.



Analyse : $C_{17}H_{38}O_3Si_2$

Calc. %	C	58,77	H	10,72	Si	16,40
Tr.		58,95		10,98		16,18

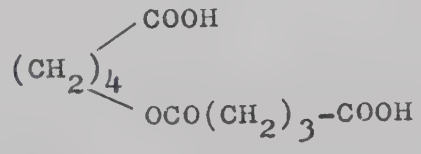
3 - La troisième fraction (Eb_1 = 208-209° ; m = 5 g ; n_D^{20} = 1,4545) est formée du dérivé disilicié $Et_3SiOCO(CH_2)_4OCO(CH_2)_3COOSiEt_3$.



Analyse : $C_{22}H_{44}O_6Si_2$

Calc. %	C	57,39	H	9,56	Si	12,17
Tr.		57,82		9,72		12,25

La méthanolyse de 22 g de ce dérivé conduit à la formation de 8,3 g de triéthylméthoxysilane Et_3SiOCH_3 et d'un produit solide que nous avons cristallisé dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole léger et qui a été identifié au diacide ester :



Analyse : $C_{10}H_{16}O_6$

Calc. %	C	51,72	H	6,94	O	41,30
Tr.		51,86		7,08		41,11

B - REACTIONS EFFECTUEES EN PRESENCE DE CATALYSEUR Ni/SiH

1° - Réaction de l'anhydride succinique sur le triéthylsilane

Nous chauffons au reflux, durant 6 h (bain d'huile à 140°) et en présence de catalyseur Ni/SiH préparé à partir de 1 g de $NiCl_2$, un mélange de 15 g d'anhydride succinique (0,15 mole) et de 40 g de triéthylsilane. Nous recueillons 800 cm^3 de gaz (dont 52 % d'oxyde de carbone) et distillons le mélange réactionnel. Après élimination du triéthylsilane excédentaire, nous obtenons par distillation :

1 - une fraction (Eb_{25} = 75-125° ; m = 7,5 g) dont la chromatographie en phase vapeur (colonne silicones 20 %) nous permet d'établir la composition : propionate de triéthylsilyle $EtCO_2SiEt_3$ (61 %), butyrate de triéthylsilyle $PrCO_2SiEt_3$ (10 %), siloxane Et_6Si_2O (19 %), traces de $ClSiEt_3$ et $HSiEt_3$.

2 - Une seconde fraction ($Eb_{0,5}$ = 135-40° ; m = 37 g ; n_D^{20} = 1,4448 ; d_4^{20} = 0,923) que nous identifions, par comparaison de son spectre infrarouge avec celui du dérivé (I) obtenu en présence de $ZnCl_2$, au triéthylsiloxy-4 butanoate de triéthylsilyle $Et_3SiOCH_2-(CH_2)_2-COOSiEt_3$.

2° - Réaction de l'anhydride glutarique sur le triéthylsilane

17,5 g d'anhydride glutarique (0,15 mole) sont mis à réagir durant 6 h (bain d'huile à 140°), sur le triéthylsilane (40 g) en présence de catalyseur Ni/SiH préparé à partir de 1 g de $NiCl_2$. 660 cm^3 de gaz sont recueillis, constitués, à côté d'air résiduel, de 50 % d'oxyde de carbone. La phase liquide est distillée, et nous obtenons, après le triéthylsilane excédentaire (m = 13,8g), une fraction (Eb_{25} = 100-121° ; m = 0,8 g) dont la composition est donnée par une étude chromatographique sur colonnes de silicone 20 % : butyrate de triéthylsilyle $PrCOOSiEt_3$ (40 %), valérianate de triéthylsilyle $BuCOOSiEt_3$ (27 %), siloxane Et_6Si_2O (33 %). La fraction suivante est formée du triéthylsiloxy-5-pentanoate de triéthylsilyle $Et_3SiOCH_2-(CH_2)_3-COOSiEt_3$ ($Eb_{0,8}$ = 147-150° ; m = 33 g ; n_D^{20} = 1,4452) ;

le spectre infrarouge de ce composé est identique à celui du dérivé (I) obtenu en présence de $ZnCl_2$.

C - REACTIONS D'ANHYDRIDES DE DIACIDES ALIPHATIQUES SUR DES TRIALCOYLSILOXY-ALCANOATES DE TRIALCOYLSILYLE EN PRESENCE DE $ZnCl_2$

1° - Réaction de l'anhydride succinique sur le triéthylsiloxy-4 butanoate de triéthylsilyle $Et_3SiOCO(CH_2)_2CH_2OSiEt_3$

Nous avons mis à réagir, à la température de 180°, dans un ballon Grignard muni d'une agitation mécanique, 24 g (0,072 mole) du dérivé disilicié (Ia) avec 7,2 g d'anhydride succinique (0,072 mole), en présence de 1,6 g de $ZnCl_2$. Après 2 h 30 de réaction, nous récupérons sur verre fritté 4,2 g de résidus solides contenant le catalyseur et de l'anhydride succinique n'ayant pas réagi. La distillation de la phase liquide donne une première fraction que nous identifions par son spectre infrarouge à la γ-butyrolactone ($Eb_{0,7}$ = 50° ; m = 2,6 g ; n_D^{20} = 1,4361), du siloxane Et_6Si_2O ($Eb_{0,7}$ = 75-80° ; m = 7,3 g ; n_D^{20} = 1,4348), puis une fraction ($Eb_{0,7}$ = 140-145° ; m = 6,6 g ; n_D^{20} = 1,4452) constituée principalement, d'après son spectre infrarouge, par le dérivé disilicié de départ.

Enfin, nous recueillons une dernière fraction ($Eb_{0,7}$ = 192°, m = 9,1 g ; n_D^{20} = 1,4521) que nous identifions également par son spectre infrarouge au dérivé disilicié :

$$Et_3SiOCO-(CH_2)_3-OCO-(CH_2)_2-COOSiEt_3$$

(Rdt par rapport au dérivé disilicié (Ia) de départ ayant réagi : 40 %).

2° - Réaction de l'anhydride succinique sur le triéthylsiloxy-5 pentanoate de triéthylsilyle $Et_3SiOCO(CH_2)_3CH_2OSiEt_3$ (Ib)

A partir de 20 g d'anhydride succinique (0,2 mole) et de 34,6 g (0,1 mole) de dérivé disilicié (Ib), nous opérons, dans des conditions identiques (reflux 4 h - bain d'huile à 160°) ; après éli-

après élimination de produits solides (anhydride en excès et catalyseur) on recueille par distillation, un peu de γ-valérolactone et du siloxane provenant d'une décomposition du composé disilicié (Ib) de départ, puis 17,8 g d'un dérivé (Eb_1 = 205-7° ; n_D^{20} = 1,4529) que nous identifions par son spectre infrarouge et ses caractéristiques au composé disilicié :

$$Et_3SiOCO-(CH_2)_4-OCO-(CH_2)_2-COOSiEt_3$$

(Rdt 40 %, par rapport au dérivé disilicié (Ib) ayant réagi).

Analyse : $(CH_2)_4$ ($COOSiEt_3$, $OCO-(CH_2)_2-COOSiEt_3$) $C_{21}H_{42}O_6Si_2$

Calc. %	C	56,50	H	9,41	Si	12,55
Tr.		56,61		9,52		12,63

3° - Réaction de l'anhydride glutarique sur le triéthylsiloxy-5 pentanoate de triéthylsilyle $Et_3SiOCO(CH_2)_3CH_2OSiEt_3$ (Ib)

Nous chauffons à la température de 150°, un mélange de 12 g d'anhydride glutarique (0,11 mole) et de 26 g (0,077 mole) de dérivé disilicié (Ib), en présence de 0,5 g de $ZnCl_2$. Nous récupérons par distillation après 15 h de réaction, 16,2 g de dérivé disilicié de départ et 8 g d'anhydride glutarique qui n'ont pas réagi, puis 8,8 g d'un dérivé (Eb_1 = 208-210° ; n_D^{20} = 1,4545) que nous identifions au composé $Et_3SiOCO-(CH_2)_4-OCO-(CH_2)_3-COOSiEt_3$ (Rdt. par rapport au dérivé disilicié (Ib) de départ ayant réagi = 60 %).

4° - Réaction de l'anhydride glutarique sur le triéthylsiloxy-4 butanoate de triéthylsilyle $Et_3SiOCO-(CH_2)_2-CH_2OSiEt_3$ (Ia)

Un mélange de 20 g (0,06 mole) de dérivé disilicié (Ia) et de 17,5 g d'anhydride glutarique (0,15 mole) est chauffé à 160° durant 16 h en présence de 1 g de $ZnCl_2$. Après décantation du catalyseur et

de l'anhydride en excès, nous éliminons, par distillation de la phase liquide, le siloxane Et_6Si_2O et la γ-butyrolactone formés, puis nous recueillons 13 g d'un composé ($Eb_{0,8}$ = 210-12° ; n_D^{20} = 1,4539 ; d_4^{20} = 1,000), que nous identifions par ses caractéristiques et son spectre infrarouge au dérivé disilicié :

$$Et_3SiOCO-(CH_2)_3-OCO-(CH_2)_3-COOSiEt_3 \quad \text{(Rdt : 36 \%)}$$

Analyse : $(CH_2)_3$ ($COOSiEt_3$ / $OCO-(CH_2)_3-COOSiEt_3$) $C_{21}H_{42}O_6Si_2$

Calc. %	C	56,50	H	9,41	Si	12,55
Tr.		56,57		9,49		12,61

Laissé au contact de l'humidité de l'air, ce dérivé a conduit à un composé cristallisé blanc (F = 78 %) ; le spectre infrarouge de ce dérivé semble indiquer (par comparaison avec les spectres infrarouges des diacides esters obtenus précédemment) qu'il s'agit de diacide ester : $HOCO-(CH_2)_3-COO-(CH_2)_3COOH$.

RESUME ET CONCLUSION

Au cours de ce travail relatif à l'action des trialcoylsilanes sur les chlorures et anhydrides d'acides carboxyliques, nous avons été amenés, pour élucider la nature des évolutions qui interviennent, à étudier des réactions variées. L'emploi systématique de la chromatographie en phase vapeur et de la spectrographie infrarouge et R.M.N. nous a beaucoup aidé dans l'établissement des structures et la recherche de l'évolution des diverses réactions envisagées.

Nous avons établi, tout d'abord, que les trialcoylsilanes réagissent avec les halogénures d'acides aromatiques, de façon différente suivant la nature du catalyseur, des réactifs et des conditions expérimentales.

Par action, à la température ambiante, d'un halogénure de benzoyle PhCOX sur des trialcoylsilanes $HSiR_3$, en présence de $ZnCl_2$, on obtient, de façon largement prédominante, deux dérivés : le trialcoylhalogénosilane $XSiR_3$ et du benzoate de benzyle $PhCOOCH_2Ph$. Deux autres composés, un ester silicié $PhCOOSiR_3$ et un halogénure de benzyle $PhCH_2X$, sont également isolés, en proportions plus ou moins faibles suivant la nature de l'halogénure d'acide utilisé.

Nous avons ensuite montré que l'élévation de la température du milieu réactionnel favorisait la formation de l'ester sili-

cié au détriment de l'ester non silicié $PhCOOCH_2Ph$.

Nous avons montré quelles étaient les réactions responsables de la transformation du benzoate de benzyle en benzoate de trialcoylsilyle $PhCOOSiEt_3$. Il est finalement possible, en choisissant les conditions expérimentales, d'orienter la réaction vers la formation de benzoate de benzyle ou de benzoate de trialcoylsilyle.

Le mécanisme de ces réactions a été discuté ; nous avons vu que deux évolutions générales pouvaient être envisagées a priori pour rendre compte des résultats observés : l'une ferait intervenir initialement une addition de $HSiR_3$ sur le groupe carbonyle de PhCOX ; l'autre évolution ferait appel à une réaction de scission de la liaison C-X de PhCOX par le trialcoylsilane conduisant à la formation intermédiaire d'un aldéhyde non isolable étant donné la nature du milieu réactionnel. Cette dernière évolution nous a semblé mieux rendre compte ainsi que nous l'avons discuté, des résultats observés dans diverses expériences.

Nous avons même pu isoler l'aldéhyde avec des rendements importants, à condition d'opérer en absence de $ZnCl_2$ mais en présence d'un solvant tel que l'hexaméthylphosphotriamide. L'étude des possibilités d'évolutions nous a amené à réaliser diverses réactions et en particulier à établir le comportement d'esters α-halogénés vis-à-vis de trialcoylsilanes $HSiR_3$.

Nous avons ensuite envisagé la réactivité des halogénures d'acides ArCOCl sur les trialcoylsilanes en présence de catalyseurs au nickel préparés en absence ou en présence de sulfure d'éthyle.

Nous avons observé que si la réaction conduit, en présence du catalyseur "Ni/SiH" à des résultats qui rappellent ceux obtenus avec $ZnCl_2$, les résultats diffèrent par contre nettement lorsque le catalyseur est souillé par du sulfure d'éthyle. Nous avons pu, en effet, dans ce cas, suivant la quantité de sulfure d'éthyle utilisée dans la préparation du catalyseur, orienter la réaction soit vers la

formation prépondérante d'un dérivé disiloxylé de l'hydrobenzoïne :

$$\begin{matrix} Ar\text{-}CH\text{-}CH\text{-}Ar \\ R_3SiO \quad OSiR_3 \end{matrix}$$

- soit vers la formation quasi exclusive d'hydrocarbure ArH et d'oxyde de carbone. Cette décarbonylation permet donc de passer aisément d'un chlorure d'acide aromatique à l'hydrocarbure correspondant.

Ces résultats nous ont conduit à envisager, pour les réactions effectuées en présence du catalyseur "Ni/SiH", l'intervention d'un mécanisme débutant, au niveau du catalyseur, par une scission homolytique de la liaison C-Cl de ArCOCl ; suivant la nature du catalyseur employé, la réaction évolue ensuite vers la formation soit des dérivés de décarbonylation, soit de l'aldéhyde ArCHO qui réagit ensuite sur les réactifs présents dans le milieu.

Nous avons ensuite étendu ces différents modes de réactions aux chlorures de mono et de diacides aliphatiques ; nous avons montré que si, dans un premier stade, les réactions ne se différentiaient pas beaucoup de celles observées avec ArCOCl, par contre l'élévation de la température ou l'augmentation de la durée de la réaction permettaient d'obtenir des alcoxysilanes $RCH_2OSiR'_3$ et des éthers oxydes RCH_2OCH_2R que nous n'isolions pas avec les halogénures d'acides aromatiques.

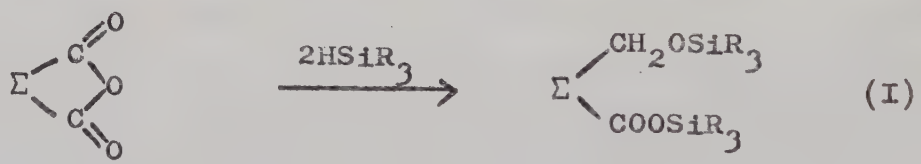
Nous avons enfin abordé l'étude du comportement des trialcoylsilanes vis-à-vis de divers anhydrides d'acides carboxyliques : anhydrides de monoacides et de diacides aliphatiques et aromatiques.

Dans le cas de l'anhydride benzoïque, nous avons obtenu, en présence de $ZnCl_2$, les deux esters $PhCOOCH_2Ph$ et $PhCOOSiR_3$; notons qu'il a été possible, ici, encore, par chauffage prolongé du mélange réactionnel, d'obtenir essentiellement l'ester silicié $PhCOOSiR_3$. En présence des catalyseurs "Ni/SiH" et "Ni/Et_2S", nous

avons isolé, à côté de l'ester silicié $PhCOOSiR_3$, un dérivé disilicié de l'hydrobenzoïne $(PhCHOSiR_3)_2$ identique à celui obtenu à partir de PhCOCl. L'obtention de ce dérivé suggère, par analogie avec les résultats obtenus avec les halogénures d'acides correspondants la formation intermédiaire de benzaldéhyde.

Quant aux anhydrides de monoacides aliphatiques $(RCO)_2O$ nous avons montré qu'ils pouvaient conduire, suivant les conditions expérimentales, par réaction sur le triéthylsilane $HSiEt_3$, à des des esters non siliciés $RCOOCH_2R$, à des alcoxysilanes RCH_2OSiEt_3 ou à des diesters d'alcoylidène $RCH(OCOR)_2$. Etant donné la grande réactivité des anhydrides $(RCO)_2O$ vis-à-vis des aldéhydes RCHO, l'obtention de diesters d'alcoylidène $RCH(OCOR)_2$ est en accord avec l'hypothèse de la formation d'un aldéhyde transitoire RCHO.

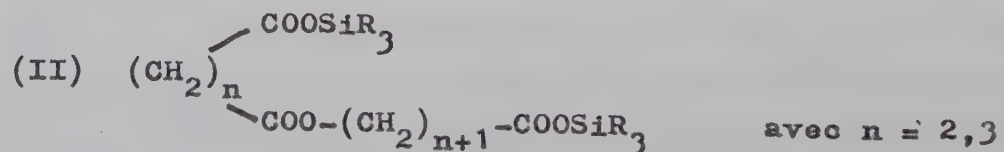
Enfin l'action des trialcoylsilanes sur les anhydrides de diacides a conduit principalement à la formation, quelque soit le catalyseur, d'un dérivé disiloxylé, résultant à la fois d'une réaction de scission et d'une réaction d'addition :



(I)

avec $\Sigma = (CH_2)_2$, $(CH_2)_3$,

Toutefois, nous avons également isolé, dans le cas des anhydrides succiniques et glutariques, lorsque la réaction était catalysée par du chlorure de zinc, un second dérivé disilicié de structure :



(II) avec n = 2,3

Bien qu'il soit possible d'obtenir le composé (II) par action de l'anhydride sur le dérivé (I), en fait, l'obtention du triester (II), par action de $HSiR_3$ sur l'anhydride de diacide, doit être attribuée, étant donné les conditions expérimentales, essentiellement à l'action de l'anhydride sur un dérivé difonctionnel intermédiaire renfermant à la fois une fonction aldéhydique et une fonction ester siliciée.

Nous avons d'autre part obtenu, par éthanolyse des dérivés du type (II), des diacides esters, non encore signalés, de structure (III) :

(III) $(CH_2)_n$ < $^{COOH}_{COO-(CH_2)_{n+1}-COOH}$

Enfin pour terminer, nous avons pu obtenir toute une série de dérivés (II) par action de divers anhydrides de diacides aliphatiques sur les dérivés du type (I), ce qui nous a permis d'obtenir ensuite, par éthanolyse, les diacides (III) correspondants.

BIBLIOGRAPHIE

1 - J.W. JENKINS et H.W. POST, J.org.Chem., 1950, 15, 556-59.

2 - C.EABORN, Organo Silicon Compounds - Butterworths Scientific Publications, London, 1960.

3 - VAN DER KERK, NOLTES et LUJTEN, J.appl.Chem., 1957, 7, 356.

4 - H.G. KUIVILA, Advanc. Organometal.Chem. 1964, I, 47.

5 - E.J. KUPCHICK et R. KIESEL, J.org.Chem., 1964, 29, 3690.

6 - E.J. KUPCHICK et R. KIESEL, J.org.Chem., 1966, 31 (2), 456.

7 - E.J. WALSH, Jr. et H.G. KUIVILA, J.amer.chem.Soc., 1965, 87, 576.

8 - H.G. KUIVILA et E.J. WALSH, J.amer.chem.Soc., 1965, 87, 571.

9 - H.G. KUIVILA, J.org.Chem., 1960, 25, 284.

10 - E.FRAINNET et J.CAUSSE, Bull.Soc.chim., 1965, 1258.

11 - J. CAUSSE, Thèse 3ème cycle, Bordeaux, Juin 1965.

12 - E. FRAINNET et J. CAUSSE, C.R.Acad.Sci., 1967, 265, 49.

13 - R. CALAS, E. FRAINNET et J. BONASTRE, C.R. Acad. Sci., 1960, 251, 2987.

14 - E. FRAINNET, R. CALAS, J. DUNOGUES et W. BOLCHERT, Brevet français, n° 960.071, janvier 1964.

15 - E. BROUSSE, Thèse 3ème cycle, Bordeaux, 1964.

16 - E. FRAINNET et R. BOURHIS, Bull.Soc.chim., 1965, 574.

17 - E. FRAINNET et R. BOURHIS, Bull.Soc.chim., 1966, 2134.

18 - A. BYGDEN, Silicium als Vertreter der Kohlenstoffs organischer Verbindungen, Upsala, 1916, p. 74.

19 - B. SUSZ, Bull.Soc.chim., 1965, 2671.

20 - R.O.C. NORMAN et R. TAYLOR, Electrophilic substitution in benzenoïd compounds, p. 174, 181.

21 - J. VALADE, Thèse Bordeaux, 1960.

22 - M. BIENSAN, Thèse Bordeaux, 1959.

23 - E. FRAINNET et J. CAUSSE, C.R.Acad.Sci., 1967, 265, 574.

24 - N.E. GLOUSHKOVA et N.P. KHARITONOV, Izvest.Akad.Nauk.SSSR., 1967, 1, 8.

25 - I.I. LAPKIN, T.N. POVARNITSYNA, G.Ya.ANVAROVA, Zh.obshch.Khim., 1965, 35, 10, 1835.

26 - I.I. LAPKIN, T.N. POVARNITSYNA, Zh. obshch.Khim., 1968, 38,3, 643.

27 - R. CALAS et J. VALADE, Bull.Soc.chim., 1958, 1314.

28 - C. FRIEDEL et A. LADENBURG, Ber., 1870, 3, 15.

29 - A. LADENBURG, Ber., 1871, 3, 901 ; Ann., 1872, 164, 300.

30 - C. EABORN, J.chem.Soc., 1949, 2755.

31 - N.S. NAMETKIN, A.V. TOPCHIEV et F.F. MUCHUS, Doklady Akad.Nauk. SSSR., 1952, 83, 705.

32 - R. FILLER et F.N. MILLER, Canad. J.Chem., 1966, 44, 838.

33 - R.C. MEHROTRA et B.C. PANT, Tetrahedron Letters, 1963, 5, 321.

34 - B.C. PANT, Ph. D. Thesis, Royasthan university, 1963.

35 - SCHIFF, Ber., 1876, 9, 304.

36 - RUBENCAMP, Ann., 1884, 225, 274.

37 - STAUDINGER, Ber., 1909, 42, 3966 ; 1913, 46, 1425.

38 - PAAL, Ber., 1882, 15, 1818 ; 1884, 17, 911.

39 - CLAISEN, Ber., 1881, 14, 247.

40 - LIEBIG, Ann., 1832, 3, 266.

41 - SCHIFF, Ann., 1870, 154, 347.

42 - RUBENCAMP, Ann., 1884, 225, 274.

43 - STAUDINGER, Ber., 1913, 46, 1425.

44 - R. ADAMS et E.H. VOLLWEILLER, J.amer.chem.Soc., 1918, 40, 1737.

45 - H.E. FRENCH et R. ADAMS, J.amer.chem.Soc., 1921, 43, 651.

46 - E. FRAINNET et M. PAUL, Bull.Soc.chim., 1965, 1258.

47 - E. FRAINNET et M. PAUL, C.R.Acad.Sci., 1967, 265, 1185.

48 - N.F. ORLOV, R.A. BOGATKIN et M.G. VORONKOV, Zh.obshch.Khim.,1963, 33, 1934.

49 - N.F.ORLOV, R.A. BOGATKIN et M.G. VORONKOV, Zh.obshch.Khim., 1962, 32, 2561.

50 - N.F. ORLOV, R.A. BOGATKIN et M.G. VORONKOV, Zh.obshch.Khim.,1962, 32, 650.

51 - B.N. DOLGOV, N.P. KHARITONOV et M.G. VORONKOV, J.Gen.Chem. USSR, 1954, 24, 859, (Engl. translation).

52 - B.N. DOLGOV, N.P. KHARITONOV et M.G. VORONKOV, Zh.obshch.Khim., 1954, 24, 861.

53 - V. GRIGNARD, Traité de chimie organique, 10, 128.

54 - A. MAILHE, Bull.Soc.chim., 1925, 37, 824.

55 - J. TSUJI, K. OHNO et Y. KAJIMOTO, Tetrahedron Letters, 1965, 4565.

56 - J. BLUM, Tetrahedron Letters, 1966, 15, 1605.

57 - E. ROTHSTEIN et R.W. SAVILLE, J.chem.Soc., 1949, 1950.

58 - E. FRAINNET et M. PAUL, communication privée.

59 - Y. NAGAI, K. YAMAZAKI, J. organometallic Chem., 1967, 9, p. 21, 24.

60 - E. FRAINNET et J. CAUSSE, travaux non publiés.

61 - E. FRAINNET et M. PAUL, Mém.Soc.Sc.phys.nat.Bordeaux, congrès A.F.A.S., 1968.

62 - E. FRAINNET, R. CALAS et A. BERTHAULT, C.R.Acad.Sci., 1964, 258, 613.

63 - K.G. DENBIGH, Trans. Faraday Soc., 1940, 68, 936.

64 - A. BERTHAULT, Thèse Bordeaux, 1962.

65 - L.H. SOMMER (to Dow.Corning Corp.) US. 2831011, 1958, 15, 4.

66 - R. BOURHIS, E. FRAINNET et S. BARSACQ, Bull.Soc.chim.1965,2698.

67 - A.F. REILY et J.W. POST, J.org.Chem., 1951, 16, 387.

68 - L. WOLINSKY, H. TIECKELMANN et H.W.POST, J.org.Chem., 1951,16, 1134.

69 - E. FRAINNET et J. CAUSSE, C.R.Acad.Sci., 1967, 265, 574.

70 - E. FRAINNET et M. PAUL, Bull.Soc.chim., 1966, 1172.

71 - J. VALADE, C.R.Acad.Sci., 1958, 246, 952.

72 - R. WEGSHEIDER et E. SPATH, Monatschefte für chemie, 1909, 30, 862.

73 - E. FRAINNET et C. ESCLAMADON, C.R.Acad.Sci., 1962, 254, 1814.

74 - C. ESCLAMADON, Thèse Bordeaux, 1961.

75 - FREER et NOVY, J.amer.chem.Soc., 1902, 27, 161.

76 - L.W. Mc.TEER, U.S., 1958, 2, 866, 813.

77 - E.H. MAN, J.J. SANDERSON et C.H. HAUSER, J.amer.chem.Soc., 1950, 72, 847.

78 - A. MAILHE, Bull.Soc.chim., 1909, 4, 5, 814.

79 - E. WARRICK, J.amer.chem.Soc., 1946, 68, 954.

80 - F.C. WHITMORE, E.W.PIETRUSZA et L.H. SOMMER. J.amer.chem.Soc., 1947, 69, 188.

81 - Z.I. SERGEEVA, D.D. TSITOVICH, M.G. VORONKOV, Doklady Akad.Nauk. SSSR., 1960, 134, 1371.

82 - E.FRAINNET et R. BOURHIS, communication privée.

83 - B.N. DOLGOV, N.P. KHARITONOV et M.G. VORONKOV, Zh.obshch.Khim., 1954, 24, 1178.

84 - E. FRAINNET et C. FRITSCH, Bull.Soc.chim., 1960, 596.

85 - E. FRAINNET, R. CALAS et A. BAZOUIN, Bull.Soc.chim., 1960, 1480.

86 - R. CALAS, E. FRAINNET et A. BAZOUIN, C.R.Acad.Sci., 1961, 252, 420.

87 - E. FRAINNET, R. CALAS et A. BERTHAULT, Bull.Soc.chim., 1963,200.

88 - R. CALAS, E. FRAINNET et A. BAZOUIN, C.R.Acad.Sci., 1962, 254, 2357.

89 - E. FRAINNET, A. BAZOUIN et R. CALAS, C.R.Acad.Sci., 1963, 257, 1304.

90 - R. CALAS, Pure and Applied Chemistry, 1966, 13, 61.

91 - D. COOK, Canad. J.Chem., 1962, 40, 445.

92 - M. DESCUDE, C.R.Acad.Sci., 1901, 132, 1129.

93 - J. CASON et E.J. REIST, J.org.Chem., 1958, 23, 1492.

94 - B.H. CHASE et D.H. HEY, J.chem.Soc., 1952, 553.

95 - J. CASON et R.D. SMITH, J.org.Chem., 1953, 18, 1201.

96 - R. PAUL, Bull.Soc.chim., 1940, 342.

97 - J.D. CITRON, J.E. LYONS et L.H. SOMMER, J.org.Chem., 1969, 34, 638.

98 - J.F. HEMIDY et F.G. GAULT, Bull.Soc.chim., 1965, 1710.

99 - C. WALLING, J.org.Chem., 1963, 28, 2643.
W. BONNER et F.D. MANGO, ibid., 1964, 29, 29.
D. SHUSTER et J.D. ROBERTS, ibid., 1962, 27, 51.
J.W. WILT et A.A. LEVIN, ibid., 1962, 27, 2319.

100 - E. FRAINNET et F. MOULINES, communication privée.

101 - M. LESBRE et J. SATGE, C.R.Acad.Sci., 1961, 252, 1976.

102 - J.D. CITRON, J. org.Chem., 1969, 36, 6, 1977.

103 - HANDBOOK of CHEMISTRY and PHYSICS, 45 th edition, the chemical Rubber CO, 1964-1965.

104 - V. BAZANT, Organosilicon Compounds, Academic press inc. N.York, 1965.

TABLE DES MATIERES

Pages

INTRODUCTION 1

PLAN 5

PREMIERE PARTIE : TECHNIQUES GENERALES ET MATIERES PREMIERES 7

I - Techniques générales 9

II - Matières premières 12

DEUXIEME PARTIE : ACTION D'HALOGENURES D'ACIDES SUR DES TRIALCOYLSILANES 15

CHAPITRE PREMIER : Action d'halogénures d'acides aromatiques sur des trialcoylsilanes en présence de $ZnCl_2$ 17

I - Données générales 17

A - Réactions effectuées à la température ambiante. 18

B - Réactions effectuées au reflux 21

C - Etude de la réaction de PhCOCl sur $HSiEt_3$ en fonction du temps et de la température 23

II - Discussion 28

A - Evolution (A) débutant par une réaction d'addition 30

B - Evolution (S) débutant par une réaction de scission 35

C - Conclusion 53

III - Partie expérimentale 55

A - Généralités 55

B - Réactions effectuées à la température ambiante. 56

C - Réactions effectuées au reflux 60

D - Réactions secondaires 63

CHAPITRE DEUX : Action d'halogénures d'acides aromatiques sur des trialcoylsilanes en présence de catalyseurs au nickel 75

I - Introduction 75

A - Préparation des catalyseurs 75

B - Observations générales 76

II - Résultats 76

A - Réactions effectuées en présence de catalyseur Ni/SiH 76

B - Réactions effectuées en présence de catalyseur Ni/Et_2S 80

III - Discussion 85

A - Evolution (A) débutant par une réaction d'addition 87

B - Evolution (S) débutant par une réaction de scission 90

IV - Partie expérimentale 104

A - Réactions effectuées en présence de catalyseur Ni/SiH 104

B - Réactions effectuées en présence de catalyseur au nickel souillé par des quantités moyennes d'Et_2S 107

C - Réactions effectuées en présence de catalyseur au nickel souillé par de fortes quantités d'Et_2S. 117

D - Réactions secondaires 121

CHAPITRE TROIS : Action de chlorures de monoacides aliphatiques sur des trialcoylsilanes 125

I - données expérimentales 125

A - Réactions effectuées en présence de $ZnCl_2$ 125

B - Réactions effectuées en présence de Ni/SiH 128

II - Discussion 130

A - Evolution (A) débutant par une réaction d'addition. 131

B - Evolution (S) débutant par une réaction de scission 134

III - Partie expérimentale 141
A - Réactions effectuées en présence de $ZnCl_2$ 141
B - Réactions effectuées en présence de Ni/SiH 147
C - Réactions secondaires 151

CHAPITRE QUATRE : Réactions de dichlorures de diacides aliphatiques sur les trialcoylsilanes. 155

I - Conditions expérimentales et résultats 156
II - Discussion 158
III - Partie expérimentale 164

TROISIEME PARTIE : ACTION D'ANHYDRIDES D'ACIDES CARBOXYLIQUES SUR DES TRIALCOYLSILANES 167

I - Introduction 167
II - Résultats généraux 167

CHAPITRE PREMIER : Réaction de l'anhydride benzoïque sur les trialcoylsilanes 171

I - Réactions effectuées en présence de $ZnCl_2$ 171
A - Données générales 171
B - Discussion 173

II - Réactions effectuées en présence de catalyseurs au nickel 181
A - Données expérimentales 181
B - Discussion 183

III - Partie expérimentale 189
A - Réactions effectuées en présence de $ZnCl_2$ 189
B - Réactions effectuées en présence de Ni/SiH 193
C - Réactions effectuées en présence de Ni/Et_2S ... 195

CHAPITRE DEUX : Réactions d'anhydrides de monoacides aliphatiques sur des trialcoylsilanes... 197

I - Données expérimentales 197

A - Réactions effectuées en présence de $ZnCl_2$... 197

B - Réactions effectuées en présence de Ni/SiH.. 200

II - Discussion 200

A - Evolution (A) débutant par une réaction d'addition 200

B - Evolution (S) débutant par une réaction de scission 204

III - Partie expérimentale 211

A - Réactions effectuées en présence de $ZnCl_2$ .. 211

B - Réactions effectuées en présence de Ni/SiH.. 217

CHAPITRE TROIS : Réaction de l'anhydride phtalique sur des trialcoylsilanes 221

I - Données expérimentales 221

II - Discussion 224

III - Partie expérimentale 227

A - Réactions effectuées en présence de $ZnCl_2$. 227

B - Réactions effectuées en présence de Ni/SiH. 229

CHAPITRE QUATRE : Réaction d'anhydrides de diacides aliphatiques sur des trialcoylsilanes 231

I - Données expérimentales 231

A - Réactions effectuées en présence de $ZnCl_2$.. 231

B - Réactions effectuées en présence de Ni/SiH. 234

II - Discussion 236

A - Evolution (A) débutant par une réaction d'addition 236

B - Evolution (S) débutant par une réaction de scission 239

III - Partie expérimentale 244

A - Réactions effectuées en présence de $ZnCl_2$ 244

B - Réactions effectuées en présence de Ni/SiH ... 250

C - Réaction d'anhydrides de diacides aliphatiques sur des trialcoylsiloxy-alcanoates de trialcoylsilyle en présence de $ZnCl_2$ 251

RESUME ET CONCLUSION 255

Vu et approuvé

BORDEAUX, le Décembre 1969

Le Doyen de la Faculté des Sciences

J. VALADE